Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

172. BAND, 1. HEFT

MIT 9 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 5. JANUAR 1960)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J.F. BERGMANN · MÜNCHEN
1960

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C.W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C.W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 63—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 172 **Inhaltsverzeichnis** Heft 1

Originalabhandlungen

Seite

Bode, H., und F. Neumann, Untersuchungen über disubstituierte Dithiocarbamidate. VIII. Mitteilung. Extraktionen mit Lösungen von Diäthylammoniumdiäthyldithiocarbamidat in organischen Lösungsmitteln. Mit 2 Textabbildungen 1

Issa, I. M., H. Khalifa and M. G. E. Allam, Oxidation with Manganate Solutions. I. Reduction of Manganate with Trivalent Arsenic. With 3 Figures in the Text . . 21

Rao, G. Gopala, and T. P. Sastry, The Use of Brucine as a Redox Indicator in Dichrometry 28

Musil, A., und G. Weidmann, Bestimmung der Verteilungskoeffizienten von Praseodym und Neodym im System n-Tributylphosphat und Salpetersäure. Mit 1 Textabbildung 32

Szekeres, L., und E. Sugár, Zur Bestimmung der Sulfit- und Thiosulfationen nebeneinander 35

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

FRESENIUS'

ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

172. BAND

MIT 88 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J.F. BERGMANN · MÜNCHEN
1960

Alle Rechte, einschließlich das der Übersetzung in fremde Sprachen und das der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung, vorbehalten. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Springer-Verlag OHG / Berlin · Göttingen · Heidelberg
Printed in Germany

Druck: Wiesbadener Graphische Betriebe GmbH

Inhalt des 172. Bandes

Originalabhandlungen

Seite

Abd el Raheem, A. A., Abdel Aziz Amin and A. S. Moustafa, The Use of Omega Chrome Fast Blue 2 G in the Microdetermination of some Metals. With 7 Figures in the Text 347

Aeschlimann, F., P. O. Bethge und J. H. Eggers, Zur Colorimetrie des Furfurols. II. Mitteilung. Die Reaktion mit Phenolen vom Resorcintypus. Mit 8 Textabbildungen 241

Anand, V. D., and G. S. Deshmukh, Determination of Cobalt as Tellurite . . 264

Bode, H., und F. Neumann, Untersuchungen über disubstituierte Dithiocarbamidate. VIII. Mitteilung. Extraktionen mit Lösungen von Diäthylammoniumdiäthyldithiocarbamidat in organischen Lösungsmitteln. Mit 2 Textabbildungen 1

den Boef, G., und A. Daalder, Die Anwendung von Kaliummanganat in der quantitativen Analyse. IV. Die Bestimmung von Chrom(III) 360

Burger, K., und E. Schulek, Die Verwendung von Bromchlor als Maßlösung in der Analyse. Neues Verfahren zur Bestimmung der Maleinsäure und Fumarsäure 98

Ciuhandu, Gh., und G. Krall, Photometrische Bestimmung von Kohlenmonoxydspuren in Wasserstoff. Mit 2 Textabbildungen 81

Ciuhandu, Gh., und M. Rocsin, Neue Methode zur photometrischen Arsenbestimmung. Mit 3 Textabbildungen 268

Deshmukh, G. S., V. D. Anand and A. K. Vishwanath, Conductometric and pH Studies on Cobalt Tellurite. With 4 Figures in the Text 260

Eckhard, S., und A. Püschel, Volumen-, Temperatur- und Intensitätsmessungen an Knallgasflammen. Mit 11 Textabbildungen 334

Fischer, W., und U. Uhlich, Nachweis von Pflanzenschutzwirkstoffen in Mischung miteinander mit Hilfe der Infrarot-Spektrographie. I. Mitteilung. Mit 1 Textabbildung 175

Gălăteanu, I., I. Maxim and T. Braun, Radiometric Titration of Zinc and Copper with EDTA. With 3 Figures in the Text 274

Geyer, R., K. Doerffel und H. Kirst, Ein besonders einfaches Verfahren zur spektrochemischen Lokalanalyse. Mit 5 Textabbildungen 326

Geyer, R., und G. Henze, Oxydimetrische Bestimmung des Wolframs nach Reduktion mit Zink 409

Gottschalk, G., Komplexometrische Aluminiumbestimmungen mit Dithizon als Indicator 192

Gupta, Tara Chandra, and Abani K. Bhattacharya, Quantitative Estimations of Ferric Iron by Phosphoric Acid in Aqueous-Alcoholic Medium . . 428

Issa, I. M., M. G. E. Allam and M. M. A. Amer, Oxidation with Manganate Solutions. II. Reduction of Manganate with Quadrivalent Tellurium. With 5 Figures in the Text 87

Issa, I. M., and M. Hamdy, Oxidations with Potassium Permanganate in the Presence of Fluoride. I. Direct Titration of Quadrivalent Tellurium with Potassium Permanganate in Acid Medium in the Presence of Sodium Fluoride 94

Issa, I. M., and M. Hamdy, Oxidations with Potassium Permanganate in the Presence of Fluoride. II. Determination of Quadrivalent Selenium 162

Issa, I. M., H. Khalifa and M. G. E. Allam, Oxidation with Manganate Solutions. I. Reduction of Manganate with Trivalent Arsenic. With 3 Figures in the Text 21

Khalifa, H., A. M. Amin and F. A. Osman, The Acid-Base Properties of Fast Grey R. A. With 7 Figures in the Text 167

Seite

Korkisch, J., P. Antal und F. Hecht, Adsorption des Urans aus salzsaurer alkoholischer Lösung am stark basischen Anionenaustauscher Dowex-1. Bestimmung von Mikrogrammengen Uran in festen Proben. Mit 2 Textabbildungen 401
Mathies, L., und H. G. Leemann, Quantitative, spektrophotometrische Bestimmung von Apoatropin neben Atropin. Mit 2 Textabbildungen 430
Menke, K. H., Zur photometrischen Auswertung von Farbreaktionen auf Papier. Ein einfaches Verfahren zur quantitativen Aminosäurebestimmung. Mit 2 Textabbildungen 423
Musil, A., und G. Weidmann, Bestimmung der Verteilungskoeffizienten von Praseodym und Neodym im System n-Tributylphosphat und Salpetersäure. Mit 1 Textabbildung 32
Pande, C. S., and T. S. Srivastava, Analytical Aspects of some Organic Acids. Part IV. Direct Complexometric Titration of Iron(III) with EDTA using 2-Hydroxy-3-naphthoic Acid as Indicator 356
Pavlíková, M., und J. Zýka, Reduktometrische Bestimmung von Kupfer mit Hydrochinon 321
Rao, G. Gopala, and T. P. Sastry, The Use of Brucine as a Redox Indicator in Dichrometry 28
Szekeres, L., Bestimmung der Perjodat-, Jodat-, Bromat- und Chlorationen nebeneinander 256
Szekeres, L., und E. Sugár, Zur Bestimmung der Sulfit- und Thiosulfationen nebeneinander 35
Tripathi, D. N., and S. N. Tewari, The Determination, in Forensic Toxicology, of Metallic Poisons by Paper Chromatography 161
Wolf, F., Eine oxydimetrische Bestimmungsmethode für Diacetyl 413
Ziegler, M., O. Glemser und A. von Baeckmann, Die Trennung des Niobs von Tantal durch Extraktion als Tributylammonium-Niobrhodanid. Mit 1 Textabbildung 105

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Röntgenfluorescenzanalyse (S. Natelson und S. L. Bender) 38
Anwendbarkeit der Röntgenstrukturuntersuchung nach dem Verfahren Debye-Scherrer zur Identifizierung der kristallinen Phasen in der chemischen Analyse (A. Janko und Z. Zagórski) 38
Spektralanalyse (J. Świetosławska und S. Held; J. Gillis und J. Eeckhout; J. Świetosławska und S. Held; J. Czakow, T. Steciak und O. Szczerbińska; M. Fred, N. H. Nachtrieb und F. S. Tomkins; N. W. H. Addink; J. M. Dikhoff und N. W. H. Addink) 39
Flammenphotometrie (G. Pietzka und H. Chun) 40
Automatische Registrierung colorimetrischer Meßwerte (G. L. Miller und C. L. Cummings) 40
Gaschromatographie (H. W. Johnson jr. und F. H. Stross; R. A. Baxter und R. T. Keen; A. E. Messner, D. M. Rosie und P. A. Argabright; D. M. Rosie und R. L. Grob; M. Lefort und X. Tarrago) 41
Papierelektrophorese (N. H. Martin; L. Strauch; J. Barrollier, J. Heilmann und E. Watzke; J. Kowalczyk) 43
Methoden zur Endpunktsermittlung bei potentiometrischen Titrationen (J. Minczewski; G. Gran; F. L. Hahn) 44
Coulometrie (L. Meites und S. A. Moros; R. Roset und B. Trémillon) . . . 45
Polarographie (M. B. Bardin, Ju. S. Ljalikov und V. S. Temjanko; G. B. Levič; W. Kemula, S. Brzozowski und K. Butkiewicz; W. Kemula und K. Butkiewicz; T. Takahashi, H. Shirai und E. Niki; T. Takahashi

Seite

und E. Niki; J. Krugers; M. Ishibashi und T. Fujinaga; Z. Zagórski und M. Cyrankowska) 45
Amperometrische Titration ohne angelegte Spannung (E. Michalski) 47
Neue Auffassung der „Dead stop"-Methode (G. Dušinsky; C. W. Foulk und A. T. Bawden) 48
Anodisch-chronopotentiometrische Messungen an festen Elektroden (J. D. Voorhies und N. H. Furman) 48
Auswahl von Bimetallelektroden für potentiometrische Titrationen in der Argentometrie (K. Ueno und T. Tachikawa) 48
Silber-Silberchloridelektrode (J. T. Stock). Mit 1 Textabbildung 49
Voltammetrische Messungen an einer Aluminiumelektrode (N. Dumontier-Goureau und B. Trémillon) 49
Neue Graphitelektrode für voltammetrische Messungen (J. B. Morris und J. M. Schempf; S. S. Lord jr. und L. B. Rogers) 49
Halbquantitative Bestimmung einiger in sehr kleiner Menge in radioaktiven Präparaten vorhandenen inaktiven Elemente (J. Minczewski und A. Fołzińska) 50
Eignung verschiedener Filtrierpapiersorten für Tüpfelanalysen (G. Ackermann; A. J. Ultee jr. und J. Hartel) 50
Chelatometrie (J. Körbl; A. Ringbom und E. Vänninen; H. Flaschka und S. Khalafallah) 51
Konstitutionsaufklärung mit dem Massenspektrometer (F. W. McLafferty) 52
Pufferlösungen für die UV-Spektrophotometrie (M. T. Davies; H. T. S. Britton und R. A. Robinson) 198
Gaschromatographie (H. Kelker) 198
Potentiometrische Kontrolle der Auftrennung von Säuren an Ionenaustauscherkolonnen (W. Czerwiński). Mit 1 Textabbildung 198
Eine Apparatur für die Neutronen-Aktivierungsanalyse mit einer 50 mg-Radium-Beryllium-Neutronenquelle (Y. Kusaka). Mit 1 Textabbildung . 199
Chrom(II)-acetat als Reduktionsmittel in nichtwäßriger Lösung (J. Minczewski und S. Kołyga). Mit 1 Textabbildung 200
Einfluß sterisch hindernder Gruppen auf den Verteilungskoeffizienten bei Extraktionsverfahren (H. Specker und E. Jackwerth) 201
Bedingungen der analytisch verwendbaren Einfachextraktion (H. Buchowski) 201
Quantitative Sedimentationsanalyse (W. Kromrey) 202
ÄDTA-Titrationen (A. J. Barnard jr., W. C. Broad und H. Flaschka; A. J. Barnard jr., W. C. Broad und H. Flaschka) 202
Fehlerkontrolle von Serienanalysen (K. Doerffel; He. Kaiser und H. Specker) 202
Wasserbestimmung nach Karl Fischer (Z. Łada und K. Malinowska; J. C. Van der Meulen; W. Seaman, W. H. McComas und G. A. Allen; A. S. Meyer jr. und C. M. Boyd; M. T. Kelley, R. W. Stelzner, W. R. Laing und D. J. Fisher; A. S. Meyer jr. und C. M. Boyd; D. J. Fisher) . . . 203
Bestimmung der Alkoholtension von Äthanol-Wasser-Perchlorsäure-Lösungen und Viscositätsmessungen (E. Schulek, J. Trompler und E. Pungor; E. Schulek, E. Pungor und J. Trompler) 204
Schnellbestimmung der Konzentration von Ammoniumsulfatlösungen, die zur Trennung von Eiweißstoffen verwandt werden (J. R. Whitaker und R. Hughes) 204
Anwendung von Kupfer(II)-oxyd als Urtitersubstanz in der Jodometrie (H. Basińska und T. Bobińska; L. Rosenthaler) 205
Bariumthiosulfat-monohydrat als Urtitersubstanz in der Jodometrie (H. Basińska und K. Banasiak; W. M. MacNevin und O. H. Kriege) 205
Eigenschaften der Perchlorsäure und ihre Handhabung im Laboratorium (Analytical Methods Committee) 205
Darstellung und Reinigung von Dimethyloxalat (J. Block, J. W. Pritchett und L. Gordon) 205
Anwendungsmöglichkeiten von organischen Derivaten der schwefligen, selenigen und tellurigen Säure in der analytischen Chemie (I. P. Alimarin und W. S. Sotnikow; F. Feigl; A. Classen; R. Berg und M. Teitelbaum) . 206

Seite

Verwendung von o-Dithiolen in der Analyse (R. E. D. Clark und Ch. E. Tamale-Ssali) 206
Änderungen der Lichtabsorption in Lösungen von symmetrischem Trinitrobenzol (F. Čůta, E. Beranek und J. Písecký) 207
Neuer Indicator für acidimetrische Titrationen (M. R. Verma und R. Dass) . 207
Säure-Base-Indicatoren (S. Musha und K. Sugimoto) 208
Anwendung von Magdalarot als Fluorescenzindicator bei Fällungstitrationen (J. Bognár) 208
Chemilumineszenzindicatoren (L. Erdey; L. Erdey und I. Buzás; L. Erdey und I. Buzás; L. Erdey) 208
Verwendung von Diacridinderivaten als Chemilumineszenzindicatoren (E. Michalski und M. Turowska) 209
Metallindicator (A. A. Abd El Raheem und M. M. Dokhana; R. Belcher, R. A. Close und T. S. West) 209
Calorimeter zur Messung der Wärmetönung (W. Olpiński) 209
Literatur (Autenrieth-Rosenmund) 362
Eignung der Profilwinkel von Kristallen zur Identifizierung von Substanzen (A. C. Shead) 362
Spektralanalytische Bestimmung von pulverförmigen Stoffen (A. K. Rusanov und V. G. Chitrov; A. K. Rusanov und T. I. Tarasova) 363
Mikrophotometer für photometrische und nephelometrische Titrationen an kleinen Lösungsvolumina (A. Holasek, H. Lieb und K. Winsauer) . . . 363
Chromatographie (J. Sherma und W. Rieman III; J. Sherma und W. Rieman III; W. L. van Es und L. Bosch) 363
Gaschromatographie (B. Smith; G. H. Cady und D. P. Siegwarth; A. Zlatkis und J. E. Lovelock, J. Serpinet) 364
Papierchromatographie (S. Dikstein; E. Somfalvy und K. S. Ausch; G. Böhler) 365
Papierelektrophorese (G. Grassini und M. Lederer; A. K. Majumdar und B. R. Singh) 366
Thermische Elektroanalyse (H. F. Holmes und M. J. Joncich). Mit 1 Textabbildung 367
Coulometrische Analyse (L. Meites) 368
Polarographie (D. T. Sawyer, R. S. George und R. C. Rhodes; E. Macovschi und D. Moțet-Grigoraș; Q. Fernando und H. Freiser). Mit 1 Textabbildung 368
Hochfrequenztitrationen (T. Gäumann, J. Hoigné und H. H. Günthard; J. Hoigné und T. Gäumann; A. K. Mukherji und B. R. Sant; B. R. Sant und A. K. Mukherji) 369
Eichung eines Betastrahlen-Meßinstrumentes für die Bestimmung von Wasserstoff in Kohlenwasserstoffen (R. G. Jacobs, L. G. Lewis und F. Pichl; R. Rowan jr.; N. N. Smith und J. W. Otvos) 370
Automatisch registrierendes Scintillations-γ-spektrometer (W. Herrmann und K. Renker) 370
Luminescenzmethode der Mikroanalyse (K. P. Stoljarov und N. N. Grigor'ev) 370
Genauigkeit maßanalytischer Verfahren (E. Bishop) 371
Bericht über acidimetrische Titrationen in nichtwäßrigem Medium (F. Pellerin) 372
Erniedrigung des p_H-Wertes saurer Lösungen durch Neutralsalze (F. E. Critchfield und J. B. Johnson) 373
Bericht über die Karl-Fischer-Titration (G. T. Walker) 373
Analytische Anwendbarkeit von 1,2-Diaminocyclohexantetraessigsäure (F. Bermejo-Martínez und R. Rey-Mendoza) 373
Vakuum-Sublimiergerät zur Trennung und Reinigung kleiner Substanzmengen (G. Schmidt). Mit 2 Textabbildungen 373
Destillationsvorrichtung für Halbmikromengen mit einstellbarem Rückflußverhältnis (R. A. Hall). Mit 1 Textabbildung 374

Seite

II. Analyse anorganischer Stoffe

Rhodanid (K. Sykut; M. M. Nicholson; M. M. Nicholson) 52
Zinn (J. D. Donaldson und W. Moser; M. Farnsworth und J. Pekola; M. Farnsworth und J. Pekola). Mit 1 Textabbildung 53
Blei (W. Czarnecka und A. Sobkowska) 54
Titan (J. P. Young und J. C. White; D. H. Wilkins) 55
Nitrit (M. Matrka und F. Navrátil; R. N. Adams und E. M. Hammaker) . . 55
Farbreaktion für den Nachweis von Hyponitriten (J. Vepřek-Šiška, V. Pliška und F. Šmirous; A. S. Corbet; G. Gopala Rao und W. V. B. Sandara Rao) 56
Thermolyse von Ammoniumphosphormolybdat (W. W. Wendlandt; W. W. Wendlandt; D. Stockdale; C. Duval; C. Duval) 56
Reduktionsmittel für die Phosphorsäurebestimmung (E. Rauterberg und H. Ossenberg-Neuhaus; L. Erdey, B. Fleps und E. Bodor) 57
Mikrobestimmung von Natriumpyrophosphat (W. Kiełczewski; M. Kohn) 57
Phosphorstickstoffsäuren (M. L. Nielsen und W. W. Nielsen) 57
Wismut (E. Michalski und W. Ruskul) 58
Mikroheterometrische Bestimmung von Wismut und Pyramidon (M. Bobtelsky und M. M. Cohen) 59
Nachweis von Bi^{3+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}- und Hg^{2+}-Ionen auf Papierchromatogrammen (H. Sikorska-Tomicka, J. Popowicz und K. Czerepko; K. Czerepko und H. Sikorska-Tomicka) 59
Bestimmung kleiner Mengen Vanadium (F. B. Martinez und M. P. Castro) 60
Polarographische Eigenschaften des Niobs in Phosphorsäurelösungen (D. I. Kurbatov) 60
Methoden zur Trennung von Niob und Tantal (H. Schäfer) 60
Tantal (B. M. Dobkina und T. M. Maljutina; C. F. Hiskey; C. F. Hiskey, J. Rabinowitz und I. G. Young; I. G. Young und C. F. Hiskey; C. F. Hiskey und I. G. Young; K. B. Jacimirskij, O. M. Drobyševa und V. I. Rigin; K. B. Jacimirskij und L. P. Afanasjeva; K. B. Jacimirskij und V. I. Rigin) 62
Radiometrische Bestimmung von Krypton-85 (R. B. Regier) 115
Wasserstoffperoxyd (R. Balley und D. F. Boltz) 115
Flammenphotometrische Bestimmung von Spuren Lithium, Natrium, Kalium und Calcium (H. Barańska) 116
Bestimmung von Lithium- und Kaliumchlorid in Gemischen mittels der elektrischen Leitfähigkeit (J. Zatloukal) 116
Bestimmung von Natrium durch Extraktionstitration (L. V. Markova und K. E. Klejner; E. B. Sandell) 117
Kalium (W. R. Amos und R. F. Sympson) 117
Abtrennung und Bestimmung von radioaktivem Caesium in Gemischen von Kernspaltprodukten (T. H. Handley und C. L. Burros) 117
Bestimmung von Cu, Zn, Tl und Mn durch innere Elektrolyse (B. Sagortschew; B. Sagortschew, A. Liptschinsky (Lipčinsky) und Ch. Schejtanow; B. Sagortschew, A. Liptschinsky, Ch. Schejtanow und B. Jordanow; A. Lipčinsky) 118
Hochfrequenztitration von Silber (B. R. Sant und A. K. Mukherji) 119
Gold, Platin, Palladium (M. Bobtelsky und J. Eisenstaedter) 119
Mikroskopischer Berylliumnachweis mit Acetylaceton (R. D. Cool) 120
Spektralphotometrische Bestimmung von Magnesium in Gegenwart großer Zinkmengen (M. J. Maurice; C. K. Mann und J. H. Yoe) 120
Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Cadmium und Zink (J. R. Dunstone und E. Payne) 120
Calcium (E. Michalski und Z. Galus; S. J. Socolar und J. I. Salach; H. Diehl und J. L. Ellingboe; D. F. H. Wallach, D. M. Surgenor, J. Soderberg und E. Delano; H. Diehl und J. L. Ellingboe; B. M. Tucker) 121
Cadmium (A. Rokosz) 122

Seite

Reaktion des Quecksilber(II)-ions mit Diphenylcarbazon (W. Kemula und A. Janowski) 123
Aluminium (H. C. Eshelman, J. A. Dean, O. Menis und T. C. Rains; E. G. Owens II und J. H. Yoe; J. A. Scherrer und W. D. Mogerman) 123
Seltene Erden (W. W. Wendlandt; W. W. Wendlandt; R. H. Kniseley, V. A. Fassel, R. W. Tabeling, B. G. Hurd und B.-B. Quinney; O. Menis, T. C. Rains und J. A. Dean; O. Menis, T. C. Rains und J. A. Dean; H. C. Eshelman, J. A. Dean, O. Menis und T. C. Rains; J. Doležal; J. Doležal und J. Novák) 124
Thorium (S. K. Datta) 125
Komplexometrische Bestimmung von Thorium, Lanthan und Cer(III) (J. Dobrowolski) 125
Untersuchungen über die Papierelektrophorese von Protactinium (J. Vernois) 126
Uran (J. S. Fritz und M. Johnson-Richard; P. C. Jain und G. S. Rao; P. R. Subbaraman, N. R. Joshi und J. Gupta; G. W. C. Milner und J.W. Edwards; G. L. Booman und W. B. Holbrock; V. I. Kuznecov) 127
Potentiometrische Bestimmung von Uran neben Vanadium, Chrom und Eisen (J. Minczewski und S. Kołyga; L. Hatt und F. Sommer; J. Minczewski) 128
Thallium (A. I. Busev und V. G. Tipcova; A. I. Busev und V. G. Tipcova; E. Michalski und W. Stapor; R. F. Rolf und E. Leininger) 129
Chemie und Analytik des elementaren Schwefels und einiger seiner Verbindungen (E. Schulek, E. Körös, L. Maros und I. Feher; E. Schulek und E. Körös; E. Schulek, E. Körös und L. Maros; E. Schulek und L. Maros) 130
Fluorimetrische Sulfatbestimmung und spektrophotometrische Bestimmung von Thorium mit Salicylfluoron (V. A. Nazarenko und M. B. Šustova) . . 131
Rasche Bestimmung von Natriumsulfid neben Thiosulfat und Sulfat (J. Gallus; E. Feil; A. D. Miller) 132
Analyse der Ammoniumsalze von Amidosulfat, Imidosulfat, Nitrilosulfat und Sulfat (K. Lasiewicz und B. Byczyńska; S. Uchido, Y. Ito und E. Masude) 132
Bestimmung von Sulfat, Hydrogensulfat, Pyrosulfat, Peroxydisulfat, Thiosulfat, Dithiosulfat, Dithionat, Trithionat, Tetrathionat und Pentathionat (Y. Garnier und Cl. Duval) 133
Colorimetrische Bestimmung von Tellurspuren (C. O. Ingamells und E. B. Sandell; R. Lang) 133
Röntgenographische Identifizierung von Wolfram und Molybdän nebeneinander im metallischen Zustande (W. Glazer) 134
Titration von Chlorid (R. W. Freedman; C. N. Reilley, W. D. Cooke und N. H. Furman) 134
Indirekte polarographische Analyse verdünnter Chloratlösung (L. Meites und H. Hofsass) 134
Perchlorat (Z. Zagórski und W. Krawczyk; C. F. Forster; G. M. Nabar und C. R. Ramachandran) 135
Bestimmung von Perjodat in Anwesenheit von Jodat (A. Berka und J. Zýka) 135
Eisen (W. R. Heumann und B. Belovic; W. R. Heumann und C. Allard; G. F. Smith und Wm. M. Banick; A. L. Underwood; A. L. Underwood; A. L. Underwood) 136
Nickel (Z. Gregorowicz, S. Grochowski und J. Kubala; A. Okáč und M. Šimek; A. P. Rollet) 137
Ruthenium (E. L. Steele und J. H. Yoe; R. P. Larsen und L. E. Ross) . . 138
Bestimmung von Rhodium und Iridium nebeneinander (E. Jackson) . . . 139
Xenon (E. K. Gerling und Ju. A. Šukoljukov) 279
Trennung der Alkalimetalle, Lithium, Natrium und Kalium durch Ionenaustausch (G. Venturello, C. Gualandi und I. Mazzei) 280
Nachweis von Kalium (T. Gaspar y Arnal) 280
Kupfer (R. S. Saxena und C. S. Bhatnagar; K. K. Chatterjee; L. L. Merrit, R. T. Cady und B. W. Mundy 281

Seite

Polarographische Untersuchung von Kupfer und Zink (K. Itsuki und F. Suzuki; T. Takahashi und E. Niki) 281
Trennung des Berylliums von mehrwertigen Kationen (J. Kennedy und V.J.Wheeler; J.Kennedy; J.Kennedy, E.S.Lane und B.K.Robinson) 281
Flammenphotometrische Bestimmung von Calcium und Strontium und auftretende Störungen der Emission durch verschiedene Elemente (J. Malinowski) 282
Bestimmung von Strontium-90 in radioaktiven Spaltprodukten (E. A. Bryant, J. E. Sattizahn und B. Warren) 282
Adsorption von Nitrilotriessigsäure-Komplexen von Strontium, Blei, Yttrium, Wismut und Thorium an Dowex-1 (M. Wald und T. Schönfeld; M. Wald und T. Schönfeld) 283
Tüpfelnachweis von Zink und Cadmium (V. Anger) 283
Bestimmung des Gehaltes an freier Borsäure in Methylboratlösungen (I. I. Striževskij) 283
Untersuchungen über die Extraktion von Aluminiumoxinat (T. Kambara und H. Hashitani) 284
Seltene Erden (Pao-Lin Hsu, Lieh-Fang Sheh, Chien-Hwa Cheng und Ting-Chao Chang; R. S. Lauer und N. S. Poluektov) 284
Trennung von Cer und Thorium mit Hilfe des Ionenaustausches (T. Taketatsu) 285
Verwendung von Perjodsäure zur quantitativen Bestimmung von Cer, Thorium, Zirkonium, Thallium, Antimon (I. P. Alimarin, Čžen-Jun-E und I. V. Puzdrenkova; G. Beck) 285
Trennung und Bestimmung von Thorium neben Uran, Seltenen Erden und Blei mit Anthranilsäure (Ju. V. Moračevskij und I. A. Cerkovnickaja) . . . 286
Uran (R. Fernández-Cellini, F. de la Cruz-Castillo und R. Barrera-Piñero) 286
Indium (T. Matsumae; I. A. Bljum und T. K. Dušina; T. Matsumae; T. Matsumae) 287
Thallium (A. P. Veis und A. P. Ievinš) 288
Trennung und Bestimmung kleiner Mengen von Thallium, Silber, Blei, Zink, Cadmium, Kupfer, Kobalt, Nickel, Mangan, Eisen, Wismut, Uran und Quecksilber (F. H. Pollard, J. W. F. McOmie und G. Nickless) 288
Zirkonium (A. Schneer und H. Hartmann; A. Schneer und H. Hartmann) 289
Bestimmung von Hydroxylamin (B. R. Sant; B. R. Sant) 290
Quantitative Nitritbestimmung (L. A. Mochov, Ju. F. Udalov und V. S. Chalturin) 291
Thermische Zersetzung von Natriumnitrat (J. Cases-Casanova) 291
Phosphor (G. R. Bartlett; C. H. Fiske und Y. Subbarow; Z. I. Ivanova und P. N. Kovalenko; A. B. Šachkeldian) 291
Vanadium (P. Szarvas und Z. Jarabin; P. Szarvas, Z. Jarabin und L. Dede; S. L. Phillips und D. M. Kern; K. W. Edwards und D. M. Kern) 292
Bestimmung von freiem Schwefelwasserstoff und HS^--Ion in den wäßrigen Lösungen von Alkalisulfiden (J.-A. Berger und J. Dauphin) 293
Mikrotitration von Sulfationen mit Bariumrhodizonat als Phasengrenzindicator (E. Minami und K. Watanuki) 293
Colorimetrische Bestimmung des Molybdäns als Rhodanidkomplex (B. I. Nabivanec) 293
Halogene (Z. Spurný; H. Ballczo und L. Hainberger; O. A. Ohlweiler, J. de Oliveira Meditsch und S. Kuperstein; M. A. Rosanoff und A. E. Hill; E. H. Swift, G. M. Arcand, R. Lutwack und D. J. Meier; J. R. Caldwell und H. V. Moyer; H. V. Malmstadt und J. D. Winefordner) 294
Spektralphotometrische Schnellbestimmung von Mangan (E. R. Nightingale jr.) 296
Eisen (H. K. L. Gupta und N. C. Sogani; S. Musha und K. Ogawa) 297
Mikroheterometrische Palladiumbestimmung mit Nitron in rhodanidhaltiger Lösung (M. Bobtelsky und J. Eisenstaedter; M. Bobtelsky und J. Eisenstaedter) 297

Seite

Spektralphotometrische Bestimmung geringer Mengen Osmium (E. L. Steele und J. H. Yoe; H. C. Wingfield und J. H. Yoe; E. L. Steele und J. H. Yoe) 298
Amperometrische Titration kleiner Iridiummengen (N. K. Pšenicyn und N. A. Ezerskaja) 298

III. Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Bor (H. Allen jr. und S. Tannenbaum; J. A. Kuck und E. C. Grim) 140
Stickstoff (Z. Łada und K. Usiekniewicz; C. H. Perrin; G. Fels und R. Veatch) 140
Neue Methode zur Bestimmung von ^{18}O in Aldehyden, Ketonen, Säuren und Amiden (H. Dahn und H. Moll) 210
Mikrobestimmung von Schwefel in organischen Verbindungen (T. Sudo, D. Shimoe, T. Tsujii und Y. Soeda; T. Mitsui und H. Sato) 210
Organische Elementaranalyse durch nasse Oxydation (A. P. Terent'ev und B. M. Luskina) 299
Bestimmung von acetylenischem Wasserstoff (L. Barnes jr.) 300
Halbmikrobestimmung von Deuterium in Stoffen, die etwa 100 Atomprozent Deuterium enthalten (A. I. Šatenštejn und Ju. I. Antončik) 300
Stickstoff, Phosphor (X. Bilger und G. Mangeney; I. Čepčiansky und L. Chromcová; F. Zinneke; G. Kainz und H. Huber; G. Kainz und H. Huber; D. D. van Slyke). Mit 1 Textabbildung 300
Mikroanalytische Schnellmethode zur gleichzeitigen Bestimmung von Phosphor und Halogenen (W. Merz; W. Schöniger; F. Vieböck; T. Leipert) . 302
Direkte Sauerstoffbestimmung bei der Mikroelementaranalyse (M. O. Koršun und E. A. Bondarevskaja) 303
Halogene (E. E. Gansel; C. L. Wilson; P. N. Fedoseev und M. Ja. Sobko; P. N. Fedoseev und M. Ja. Sobko; P. N. Fedoseev und M. M. Pavlenko; P. N. Fedoseev und R. M. Lagošnaja; P. Johncock, W. K. R. Musgrave und A. Wiper; L. M. Ligett; R. E. Banks, F. Cuthbertson und W. K. R. Musgrave) 303

2. Qualitative und quantitative Analyse

Massenspektrometer zur Analyse hochmolekularer organischer Verbindungen (R. Ryhage) 141
Nachweis organischer Hydroxyverbindungen (R. E. Dunbar und F. J. Ferrin) 142
Mikroskopische Identifizierung einwertiger Alkohole mit Hilfe von Schmelzpunktskriterien (D. E. Laskowski und O. W. Adams) 142
Colorimetrische Bestimmung von Alkylnitriten (A. P. Altshuller und C. A. Schwab) 142
Colorimetrische Mikrobestimmung von Chlorisonitrosoaceton und Dichlorformoxim (P. Malatesta und A. Lorenzini) 143
(−)-Phenylacetylcarbinol (O. Bauerová und Š. Bauer; W. J. Mader und R. R. Buck; A. A. Henley) 143
Bestimmung von Monomethylharnstoff neben Dimethylharnstoff (F. Jančik, B. Kakáč und C. Vaníček; G. W. Watt und J. D. Chrisp) 144
Anwendung der chemischen Sorption zur Trennung von organischen Isomeren und Homologen (J. L. Forstner und L. B. Rogers) 210
Analyse organischer Stoffe durch Nachweis und Bestimmung funktioneller Gruppen (S. Veibel; S. Veibel, H. Lillelund und J. Wangel; L. Schotte und S. Veibel; V. Horák; J. H. Billman, J. Y. Chen-Ho und L. R. Caswell; S. Veibel; S. Veibel; W. M. D. Bryant und D. M. Smith) 211
Coulometrische Reduktion von 18 organischen Nitroverbindungen und 8 organischen Halogenverbindungen (V. B. Ehlers und J. W. Sease) 212

Seite

Bestimmung von Thiolen und Disulfiden (R. Willemart und P. Fabre; S. Siggia und R. L. Edsberg) 213
Chromatographische Trennung niederer Fettsäuren (T. Seki) 213
Tüpfeltest zum Nachweis von aromatischen Verbindungen (H. T. Gordon und M. J. Huraux) 214
Bestimmung von Tetrabromäthan (M. Rogozinski und L. M. Shorr) 214
Bestimmung von 2,2-Dichlorpropionsäure, 2-Chlorpropionsäure, und 2,2,3-Trichlorpropionsäure (R. P. Marquard und E. N. Luce) 215
Bestimmung von α-(4-Chlor-2-methyl-phenoxy)-propionsäure (L. A. Haddock und L. G. Phillips) 215
Chromatographie mehrkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffe auf acetyliertem Papier (T. M. Spotswood) 216
Gaschromatographie der einwertigen Phenole (J. Janák, R. Komers und J. Šima; J. Janák, M. Krejčí und H. E. Dubský; H. H. Hausdorff; L. C. Browning und J. O. Watts; D. M. Rosie und R. L. Grob; A. I. M. Keulemans, A. Kwantes und G. W. A. Rijnders) 216
Nachweis von Phenolen und alkylierten Anilinen durch Tüpfelproben (F. Feigl und E. Jungreis; J. C. Duff) 217
Spektralphotometrische Bestimmung von stabilisierten Diazoniumverbindungen (H. M. Rosenberger und C. J. Shoemaker) 218
Mikronachweis von Tetraphenyloborat (A. K. Mukherji und B. R. Sant; F. E. Crane) 218
Maßanalytische Bestimmung von Hydroxylgruppen (L. A. Small; T. Higuchi, J. Concha und R. Kuramato) 432
Maßanalytische Oxydation einiger organischer Verbindungen mit Vanadin(V)-salzlösung (D. M. West und D. A. Skoog) 433
Trennung von C_2-C_5-Kohlenwasserstoffen durch Gas-Flüssigkeits-Verteilungschromatographie (N. M. Turkel'taub, B. I. Anvaer, A. I. Koljubjakina und M. S. Selenkina) 433
Bestimmung der Doppelbindungsverteilung in Polybutadienen (R. S. Silas, J. Yates und V. Thornton) 434
Papierelektrophorese und Papierchromatographie von Phosphorsäureestern und organischen Säuren (V. C. Runeckles und G. Krotkov; V. C. Runeckles und G. Krotkov) 434
Bestimmung kleiner Mengen Triisooctylamin in wäßriger Lösung (A. W. Ashbrook) 434
Analyse von hochmolekularen quarternären Ammoniumchloriden (M. Babcock. D. E. Terry und A. J. Milun) 434
Fettsäuren (G. Raupp) 435
Papierchromatographische Trennung von 23 verschiedenen halogenierten Säuren (C. Rappe und N. Hellström) 435
Verhalten von 20 sauren organischen Verbindungen (R. N. Shelley und C. J. Umberger) 436
Lösungswärmen für Benzol, Cyclohexen, Cyclohexan und Cyclopenten (B. H. Pyke und E. S. Swinbourne; J. R. Anderson und K. H. Napier) . . . 436
Spektrophotometrische Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (A. J. Lindsey; P. Wedgwood und R. L. Cooper) 436
Bestimmung von Alkoxylwerten bei Phenolen, die eine tertiäre Butylgruppe enthalten (A. D. Campbell und V. J. Chettleburgh) 437
Bestimmung der Isomeren des Nitrochlorbenzols nebeneinander (V. A. Pozdyšev und E. S. Levin) 437
Bestimmung von Phenylhydrazin und Hydroxylamin und indirekte Bestimmung der Carbonylgruppe (B. Budešínský; F. v. Falkenhausen). Mit 1 Textabbildung 437
Chromatographische Trennung von aromatischen Carbonylverbindungen (V. L. Pikaeva) 439
Bestimmung von o- und p-Nitrobenzoesäure (H. Buchowski und Z. Olempska; H. Buchowski) 439
Tüpfelnachweis auf Chinone (V. Anger) 439

Seite

Trennung und Identifizierung von Fluorescein- und Phenolphthaleinderivaten (C. R. McMillion und H. A. Brown Dunning jr.) 440
Colorimetrische Bestimmung von Furfurol mit Anthranilsäure (D. A. Isăcescu, S. Biller und M. Macavei-Beştelei) 440

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Nachweis phenolartiger Verbindungen und hydroaromatischer Hydroxycarbonsäuren in Traubenbestandteilen, Wein und weinähnlichen Getränken (K. Hennig und R. Burkhardt) 63
Vitamine (E. E. Vannatta und L. E. Harris; E. E. Vannatta und L. E. Harris; H. Tschapke; A. Mayer, C. W. Picard und F. Wokes; Kodicek und Ashby) 63
Identifizierung kleiner Mengen an synthetischen Lebensmittelfarbstoffen durch Mikroelektrophorese (P. Ph. Legrand; P. Ph. Legrand) 64
Flammenphotometrische Bestimmung von Kalium und Natrium in Wein (W. Diemair und C. Gundermann; J. Wurziger; O. Reichard; O. Reichard) 440
Volumetrische Methode zur Bestimmung geringer Mengen Halogen in Nahrungsmitteln (I. Iwata) 441
Molisch-Reaktion auf Kohlenhydrate (T. A. Turney) 441
Bestimmung der reduzierenden Zucker (J. B. Sumner; J. B. Sumner und E. B. Sisler; G. L. Miller) 441
Bestimmung des Proteingehaltes in Weizen und Mehlproben (L. Feinstein und J. R. Hart) 441
Bestimmung von Amylose und Amylopektin in verschiedenen Stärkearten (R. D. Patel, R. S. Patel und R. P. Patel; S. Lansky, M. Kooi und T. J. Schoch; R. W. Kerr und O. R. Trubell; S. Peat, E. J. Bourne und M. J. Nicholls) 442
Butyrometrische Fettbestimmung im Rahm (G. Roeder; M. E. Schulz und W. Kley) 442
Fremdfettbestimmung in Kakaoerzeugnissen (A. Purr; A. Purr) 442
Isolierung, Trennung und Identifizierung der Polyphenole des Teeblattes (L. Vuataz, H. Brandenberger und R. H. Egli) 443
Nachweis und quantitative Bestimmung von Spuren Blausäure in Nahrungsmitteln und anderen Materialien (V. Jedlička und A. Pašek; R. Kalvoda) 443
Vitamine (L. Murea; J. Janicki und E. Kaminski; B. Gassmann und K. Täufel; B. Gassmann und K. Täufel; T. E. Friedemann und E. Frazier; V. E. Levine und R. N. Sass; A. Fujita und K. Numata; J. Gierłowska, S. Kwiatkowska und A. Reinhercs) 443
Nachweis von Sorbinsäure (H. Böhme und L. Bertling) 446
Papierchromatographie von Naturfarbstoffen zum Färben von Lebensmitteln (R. C. T. Puche) 447
Bestimmung von Monobromessigsäure und ihren Derivaten (K. Woidich, L. Schmid, T. Langer, H. Gnauer und H. Woidich; I. M. Kolthoff und H. Yutzy; G. Kainz; K. Woidich, L. Schmid und H. Gnauer) 447
Bestimmung von Phenkaptone-Rückständen auf Obst und Gemüse (H. J. Hardon, H. Bruninк und E. W. van der Pol; B. Saville) 448

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Atmosphärische Luft (B. J. Tufts; E. A. Peregud und B. S. Bojkina; E. A. Peregud und B. S. Bojkina; S. A. Greene) 65
Bestimmung des Schwefelwasserstoffs in Koksofengasen (P. Michaelis; P. Michaelis) 66
Chromathermographische Analyse von Kontaktgasen (S. A. Greene, M. L. Moberg und E. M. Wilson; V. A. Kalobichin) 66

Seite

Gaschromatographische Analyse einiger oxydierter Produkte aus der Verbrennung von n-Hexan in Luft in einer „kühlen" Flamme (G. Kyryacos, H. R. Menapace und C. E. Boord; M. R. Barusch und J. Q. Payne; G. Kyryacos und C. E. Boord; P. E. Oberdorfer; P. E. Oberdorfer und C. E. Boord) 66
Wasseruntersuchung (P. N. Reaser und G. E. Burch; J. L. Otero-de-la-Gándara und M. Gispert-Benach; T. T. Sugihara, H. I. James, E. J. Troianello und V. T. Bowen; J. A. deNooyer und G. B. Smit) 67
Trennung des Kupfers von Zinn und Antimon mit Hilfe von Wofatit P bei der Analyse von Kugellagerlegierungen auf Bleibasis (Z. Marczenko) 68
Spektralanalytische halbquantitative Bestimmung von Lithiumspuren im metallischen Calcium (J. Czakow und Z. Radwan) 68
Volumetrische Bestimmung kleiner Chloridmengen in Titan und Zirkonium (D. Price und F. R. Coe; D. Price und F. R. Coe) 68
Colorimetrische Bestimmung von Wismut in Legierungen (M. P. Grother und J. L. Lambert, T. E. Moore und P. Arthur) 69
Eisen, Stahl (M. Kawahata, H. Mochizuki und R. Kajiyama) 70
Bestimmung von metallischem Nickel neben Nickel(II)-oxyd in Nickelkatalysatoren (E. Krejcar; E. Krejcar). Mit 1 Textabbildung 70
Spektrographische Bestimmung von Spuren Bor in Graphit (S. Held und S. Skalska; S. Skalska und S. Held) 71
Quantitative Analyse von Aluminium, Kieselsäure, Eisen, Titan, Calcium, Magnesium, Natrium und Kalium in Aluminiumsilicaten (I. A. Voinowitsch) 71
Photocolorimetrische Bestimmung von kleinen Mengen Silicium in schwer löslichen Fluoriden (W. Augustyn und Z. Sosin; A. Jewsbury) 71
Bestimmung von Magnesiumspuren in Natriumchlorid (K. Satô und K. Takauchi; C. K. Mann und J. H. Yoe) 72
Einfache komplexometrische Bestimmung von Zink und Cadmium in Galvanisationsbädern (I. Dubský) 72
Bodenuntersuchung (M. Schnitzer, J. R. Wright und I. Hoffman; G. Hoffmann) 73
Photometrische Kobaltbestimmung mit β-Nitroso-α-naphthol in landwirtschaftlichen Produkten (H. Schüller) 73
Auftrennung des Paraffin-Cycloparaffinanteils von Naphtha in Normal-, Iso- und Cycloparaffin (M. S. Norris und J. G. O'Connor; B. J. Mair, J. J. Montgar und F. D. Rossini) 74
Massenspektrometrische Analysen mittelviscoser Schmieröle (M. L. André und M. J. O'Neal jr.) 74
Bestimmung von Kupfer in Kupferlinoleat (C. A. Lucchesi, J. A. Stearns und C. F. Hirn) 75
Phosphorbestimmung in textilen Gewebeproben (U. Bartels und H. Hoyme; W. Schöniger; D. W. Bolin und O. E. Stamberg) 75
Bestimmung der Hexosen und Pentosen in Sulfitablaugen (B. Pszonka und K. Sarnecki) 76
Photometrische Bestimmung von Aluminium und Titan in Polyäthylen (W. T. Bolleter) 76
Spektrophotometrische Bestimmung von Styrol in einem Styrol-Methylmethacrylatcopolymeren (A. V. Tobolsky, A. Eisenberg und K. F. O'Driscoll) 77
Insecticide (R. Kling und J. Lindeman; J. T. Odencrantz und W. Rieman III; W. H. Clark; E. Rathenasinkam; J. V. Janovski; E. Mohler; E. Q. Laws und D. J. Webley; W. Hancock und E. Q. Laws; K. Field und E. Q. Laws; J. Hensel und Mitarb.; R. E. J. Moddes und J. W. Cook; L. C. Mitchell; J. W. Cook; H. O. Fallischeer und J. W. Cook; E. D. Nesheim und J. W. Cook; J. W. Cook; G. Yip und J. W. Cook; H. O. Michel; J. W. Cook, J. R. Blake, G. Yip und M. Williams) 77
Analyse von Kupferoxydfilmen (F. Bouillon, M. Offergeld-Jardinier, J. Piron, J. Stevens und G. van der Schrick; U. R. Evans und T. Mills) 219

Seite

Gravimetrische Bestimmung von Zirkonium in Titan und Titanlegierungen (J. H. Hill und M. J. Miles) 219
Eisen, Stahl (H. Zibulsky, M. F. Slowinski und J. A. White; T. Nozaki und K. Ueno) 220
IR-Analyse von Chloritmineralproben (W. M. Tuddenham und R. J. P. Lyon) 221
Spektralanalytische Bestimmung von Spurenelementen in Wolframiten (K. Rossmanith und Z. G. Hanna) 221
Spektralanalyse von Dolomiten (B. Tuchołka-Szmeja) 222
Schnelle Bestimmung von Chlorid in Sand und anderen festen Stoffen (J. W. Robinson) 222
Bestimmung des Magnesiumanteils in schwefelsaurer Kalimagnesia (R. Dörr) 223
Spektrographische Bestimmung von Aluminium, Eisen, Kalium und Silicium in Wolframoxyd (T. J. Veleker und R. Dyck) 223
Bodenuntersuchung (J. V. Peive; L. Rédly) 224
Nephelometrische Schwefelbestimmung in Boden und Pflanze (B. Butters und E. M. Chenery; L. Chesnin und C. H. Yien) 224
Bestimmung von Chlor in Viehfutter und Stallmist (W. A. C. Campen und A. M. J. Sledsens) 225
Prüfung des Vorkommens von Spaltprodukten der Phytinsäure in Sämereien, Getreideprodukten und Weizenmaische (J. Schormüller, G. Würdig und G. Bressau; J. Schormüller und G. Würdig) 226
Sauerstoffbestimmung und ihre Anwendung in der Brennstoffanalytik (W. Radmacher und A. Hoverath; W. Radmacher und P. Mohrhauer) 226
Feuchtigkeitsbestimmung in Stein- und Braunkohle, Sand, Holz und Salzen (W. Kühn) 227
Bessere Kennzeichnung von Kohlenwasserstoff-Wachsen (G. Titschak; W. Leithe) 227
Anwendung der optischen Mikroskopie zur Kontrolle und Prüfung der Schmierfette (B. Bernelin) 228
Stand der Prüfung von Schmierölen (H. W. Thoenes) 228
Flammenphotometrische Sulfatbestimmung in Reinigungsmitteln (D. C. Cullum und D. B. Thomas) 228
Bestimmung chlorierter Kohlenwasserstoffe aus Pflanzenschutzmittelrückständen (G. A. Sergeant; Analytical Methods Committee; G. A. Sergeant und B. P. Thompson; I. Iwasaki, S. Utsumi und T. Ozawa) . . . 229
Atmosphärische Luft (M. I. Poletaev und N. A. Andreeva; Ph. W. West, B. Sen und B. R. Sant; E. Sawicki und T. R. Hauser; E. E. Hughes und R. Gorden jr.) 375
Bestimmung der Zusammensetzung binärer Gasgemische aus reinstem Stickstoff und reinstem Wasserstoff bzw. reinstem Deuterium (D. N. Hanson und A. Maimoni) 377
Qualitative und quantitative Analyse der Kohlenwasserstoffanteile in Auspuffgasen von Kraftfahrzeugen (W. B. Heaton und J. T. Wentworth) . . . 377
Nachweis von schädlichen Gasen und Dämpfen in Bergbau und Industrie (K. W. Hetzel) 378
Wasseruntersuchung (G. B. Pasovskaja; S. Kubo und C. Tsutsumi; M. R. Marcille; D. E. Carritt und J. W. Kanwisher; W. Kemula, A. Hulanicki und A. Janowski; F. E. Clarke). Mit 1 Textabbildung 379
Colorimetrische Bestimmung von Spuren Kobalt in metallischem Natrium (L. Silverman und R. L. Seitz) 382
Analyse von Blei in Rohkupfer (T. Takahashi und E. Niki; K. Itsuki, F. Suzuki und F. Sato) 382
Bestimmung von Sauerstoff in Kupfer (W. F. Harris und W. M. Hickam; W. M. Hickam). Mit 1 Textabbildung 382
Bestimmung von Nickel, Zink und Aluminium in Bronzen (B. Alfonsi) . . 383
Polarographische Bestimmung von Wismutspuren in reinem Silber (M. Ishibashi, T. Nagai, T. Fujinaga und W. Funasaka) 384
Spektralanalyse von Beryllium und Berylliumoxyd hoher Reinheit (A. G. Karabaš, Š. I. Pejzulaev, R. L. Sljusareva und V. M. Lipatova) 384

Seite

Spektralanalytische, halbquantitative Bestimmung von Aluminium, Silicium und Kupfer in Calcium (S. Skalska und S. Held; J. Świętosławska und S. Held, S. Skalska und S. Held) 385
Bestimmung von Zink in metallischem Cadmium (V. A. Cimmergakl und Z. A. Krasnova) 385
Spektralphotometrische Simultanbestimmung von Spuren Kobalt, Nickel und Kupfer in Aluminium-, Aluminium-Silicium- und Eisen-Silicium-Legierungen (W. D. Jacobs und J. H. Yoe) 385
Bestimmung kleiner Kupferbeimengungen im Germaniummetall mittels Aktivierungsanalyse (J. Gottfried und J. V. Jakovlev) 386
Bestimmung kleiner Wismutgehalte in Blei und in Bleimänteln von Kabeln (J. H. Thompson und B. W. Peters; N. Strafford, P. F. Wyatt und F. G. Kershaw) 387
Bestimmung von Gallium in Produkten der Blei- und Zinkfabrikation (T. T. Mitjureva und A. T. Nižnik; H. Onishi und E. B. Sandell) 388
Spektrographische Analyse von Wolfram-Metallpulver (R. Dyck und T. J. Veleker) 388
Bestimmung von Niobium neben Wolfram (A. I. Ponomarev und A. Ja. Šeskolskaja; A. I. Ponomarev und A. Ja. Šeskolskaja) 388
Verwendung von Natriumalizarinsulfonat zur spektralphotometrischen Bestimmung von Titan (H. Gotô und K. Hirokawa; H. Gotô, Y. Kakita und K. Hirokawa; H. Gotô und K. Hirokawa) 389
Eisen, Stahl (A. C. Ottolini; C. Feldman; A. K. Babko und N. V. Lutochina; C. R. Elliot, P. F. Preston und J. H. Thompson; L. J. A. Haywood und P. Sutcliffe; C. U. Wetlesen) 390
Bestimmung von Nickel in Gold-Nickel-Legierungen (D. H. Wilkins und L. E. Hibbs; K. A. Kraus und F. Nelson; K. A. Kraus und G. E. Moore; H. Flaschka und H. Abdine) 391
Bestimmung von geringen Mengen Natrium in Kaliumsalzen (J. Angot) . . . 391
Flammenphotometrische Bestimmung von Strontium in silicatischen Aluminiummineralien (J. Debras und I. A. Voinowitch; I. A. Voinowitch und J. Debras) 392
Bestimmung des Verhältnisses von Thorium zu Uran in Mineralien und Erzen mittels dickschichtiger photographischer Platten (G. Tleubergenova) . . 392
Bestimmung von Uran in den Abfällen nach der Aufarbeitung uranhaltiger Erze (Z. Radwan und B. Strzyzewska; N. G. Morozova; A. Strasheim) 392
Spektrographische Bestimmung von Verunreinigungen im Uranoxyd (J. Czakow, L. Pszonicki und Z. Walewska; B. F. Scribner und H. R. Mullin) 393
Bestimmung von kleinen Bleimengen in Gesteinen (Z. A. Baskova) 394
Bestimmung von Eisen(II) und Eisen(III) in Gesteinen (J. P. Trusov) 394
Papierelektrophoretische Bestimmung einiger Mikrokomponenten des Bodens (T. Pompowski und K. Grzędzicki; J. Kowalczyk) 395
Bestimmung von elementarem Schwefel in Gesteinen und Produkten, welche Oxyde, Sulfate, Sulfite und andere Salze schwefelhaltiger Säuren enthalten (V. P. Gladyšev) 395
Untersuchung von Gasblasen in Spiegelglas (J. C. Neerman und F. R. Bryan) 396
Rasche, qualitative Identifizierung von Anstrichpigmenten (R. T. Harkins, J. T. Harris und O. D. Shreve) 396
Photometrische Bestimmung geringer Magnesiummengen in pflanzlichen Substanzen (H. Munk) 396
Spektrochemische Analyse mineralischer Materialien in Verbindung mit Kohle (K. Dixon) 397
Gaschromatographische Analyse des bei der katalytischen Oxydation von Äthylen erhaltenen Gemisches (C. H. Amberg, E. Echigoya und D. Kulawic; M. C. Simmons und L. R. Snyder) 397
Bestimmung von metallischem Natrium neben Natriumhydrid in Mineralölproben (A. E. Messner und L. B. Eddy) 398
Abtrennung der gesättigten Kohlenwasserstoffe aus Petroleumrückständen (R. D. Schwartz und D. J. Brasseaux) 398

Seite

Bestimmung von p,p'-Dioctyldiphenylamin in hydraulischen Ölen (S. W. Nicksic und S. H. Judd) 398
Bestimmung von Natriumlaurylsulfat (P. Schaller) 399
Bestimmung geringer Sauerstoffgehalte in Natrium (L. P. Pepkowitz und W. C. Judd; D. D. Williams und R. R. Miller; L. P. Pepkowitz, W. C. Judd und R. J. Downer; W. Jahns und G. Weidmann). Mit 1 Textabbildung 449
Colorimetrische Siliciumbestimmung in der Zinkindustrie (I. A. Sojterman) . 449
Spektrochemische Analyse von Aluminium oder Aluminiumlegierungen (J. Haaland) 450
Gravimetrische Aluminiumbestimmung als Natriumfluoroaluminat (H. W. Pender) 450
Bestimmung von 0,5—150 μg Aluminium in Thoriumoxyd, das Korrosionsprodukte von Stahl enthält (G. Goldstein, D. L. Manning und O. Menis) 451
Lösen von Uranmetall und seinen Legierungen (R. P. Larsen) 452
Flammenphotometrische Bestimmung von Natrium-, Kalium- und Calciumspuren in Wolframmetall und Wolframoxyden (A. J. Hegedüs, J. Neugebauer und M. Dvorszky) 452
Turbidimetrische Bestimmung von Phosphorspuren in Wolfram und anderen Metallen als 3-Strychnin-1-phosphor-12-molybdat (A. J. Hegedüs und M. Dvorszky) 453
Coulometrische Methode zur Bestimmung von Schwefel in Ferrosilicium (L. E. Hibbs und D. H. Wilkins) 454
Stahl (W. W. Houk und L. Silverman) 454
Bestimmung von Magnesiumoxyd in Silicaten (W. Bodenheimer und M. Gaon; R. E. Kitson und M. G. Mellon) 455
Vermeidung von Fehlern bei der Bestimmung von freiem Quarz in Erzstaub (N. A. Talvitie; N. I. Stognij) 455
Bestimmung von Mangan in Erzen, Stählen und anderen Proben (C. O. Ingamells; J. J. Lingane und R. Karplus) 455
Bestimmung geringer Schwefelgehalte in nichtolefinischen Kohlenwasserstoffen (L. Granatelli) 456
Bestimmung von Schwefelspuren in Naphtha (R. W. Klipp und J. E. Barney II) 457
Röntgenspektrometrische Nickelbestimmung in Ölen (C. W. Dwiggins jr. und H. N. Dunning) 457
Spektrophotometrische Bestimmung von o- und p-Toluolsulfamid nebeneinander in technischen Produkten (K. Kámen und L. Oplištil) 458
Volumetrische Bestimmung von Schwefelsäure in einem Acetylierungsgemisch aus Essigsäure und Essigsäureanhydrid (T. Murakami; T. Ellerington und J. J. Nicholls) 458
Bestimmung von Wasser in Tributylphosphat (B. B. Murray und R. C. Axtmann) 458
Bestimmung der Hydroxylkonzentration in Polyäthylenglykol (E. A. Burns und R. F. Muraca) 459
Bestimmung von Bleistyphnat in Zündgemischen (H. C. J. Saint und J. Hewson) 459
Colorimetrische Bestimmung von Dithranol (P. M. Parikh, D. J. Vadodaria und S. P. Mukherji) 460
Papierchromatographie von Patentblau und Säuregrün (R. C. T. Puche) . . 460

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Acidimetrische und jodometrische Bestimmung von Orthophosphorsäure (R. Vigni; F. Feigl und G. Kraus) 229
Photometrische Bestimmung von Salicylsäurederivaten (O. Hrdý und J. Černý) 230

Seite

Bestimmung von Anaesthesin neben Euchinin (R. Vasiliev und B. Wermescher; R. Vasiliev, A. Cosmin, B. Wermescher, M. Mangu und I. Burnea) 230
Sulfonamide (H. Rafalowska, T. Kowalczyk, S. Ochab und B. Paprocka; D. Rybář und B. Toušek; L. Rutter; R. Vasiliev, A. Cosmin, B. Wermescher, M. Mangu und I. Burnea; R. Vasiliev, B. Wermescher, A. Cosmin, M. Mangu und I. Burnea) 231
Photometrische Bestimmung von Frangula-Emodin (Lj. Kraus; Lj. Kraus). 232
Untersuchungen zur polarographischen Oxydation von Beruhigungsmitteln aus der Klasse der Phenothiazine (P. Kabasakalian und J. McGlotten) 232
Bedingungen für die polarographische und spektrophotometrische Bestimmung des 1,4-Dikaffoylchinasäureesters (C. Calzolari und A. Furlani Donda) . 232
Colorimetrische Bestimmung von Phenoxymethylpenicillin und Phenoxyessigsäure in Kulturlösungen (J. Birner) 233
Photometrische Bestimmung ketonischer Stoffe in Chloramphenicol (A. Šlouf) 233
Bestimmung von Amidopyrin in pharmazeutischen Zubereitungen (I. Grecu, V. Handelsmann und I. Bucerzan) 234
Bestimmung von Amidopyrin in Anwesenheit von Butazolidin (J. Blažek) . . 234
Analysen von Antipyreticis (A. Jindra und F. Balák) 235
Bestimmung von Nicotinsäure und Nicotinsäureamid in pharmazeutischen Präparaten (L. Murea, A. Iacob und I. Calafeteanu) 235
Bestimmung von Pyrazincarbonsäureamid (J. Blažek und Z. Stejskal) . . 236
Identifizierung von Psilocin (A. Hofmann und F. Troxler; A. Hofmann, R. Heim, A. Brack und H. Kobel) 236
Platinbromwassserstoffsäure als neues Reagens für den mikrochemischen Nachweis von organischen Basen und Alkaloiden (G. Sandri; F. Pavelka) . . 236
Alkaloide (L. N. Pizzorno; G. Costes; F. F. Cortes; R. Pohloudek-Fabini und K. König; F. Machovičová und V. Parrák; G. Dušinský und M. Tyllová) 237
Papierchromatographische Trennung der Lokalanaesthetica Falicain, Cocain, Pantocain, Percain, Procain und Xylocain (E. Hannig und W. Karau; H. Thies und F. W. Reuter) 239
Identifizierung und Bestimmung der Hydrochloride der Lokalanaesthetica Dibucain, Piperocain, Procain, Tetracain, Butethamin und Naepain) L. G. Chatten, M. Pernarowsky und L. Lewi; M. W. Clark) 240
Dichte- und Alkoholbestimmung im Apothekenbetrieb (K.-S. Schwarz; W. M. Baschilowa und N. A. Figurowski; H. Böhme und R.-H. Böhm) 460
Bestimmung des Alkoholgehaltes von Tinkturen (W. M. Baschilowa und N. A. Figurowski) 460
Bestimmung von Chloroform in wäßrigen pharmazeutischen Zubereitungen (L. Brealey, D. A. Elvidge und K. A. Proctor; H. M. Tenney und R. J. Harris) 461
Nichtwäßrige Titration von Barbituraten (J.-A. Gautier, F. Pellerin und J. Pineau; J. A. Gautier und F. Pellerin) 461
Colorimetrische Bestimmung von Natrium-p-aminosalicylat (R. Ralea und O. Ungureanu) 462

4. Analyse von biologischem Material

Bestimmung von Calcium und Magnesium in biologischen Lösungen oder Suspensionen (D. L. Woernley, C. Carruthers, K. Lilga und F. C. Wissler; T. Y. Toribara; T. Y. Toribara; H. M. C. Robinson und J. C. Rathbun; G. Hunter; G. Hunter) 144
Bestimmung von Zink in Blut und Gewebe durch Neutronenaktivierung (T. E. Banks, R. Tupper, E. M. A. White und A. Wormall) 146
Bestimmung von Kupfer und Zink in Blut und in Tomaten (H. J. M. Bowen) . 146
Direkte Messung des Kohlendioxyddrucks (W. F. Loomis) 146
Vergleichende Untersuchungen über die Bestimmung von Orthophosphat neben Phosphorsäureestern (J.-L. Delsal und H. Manhouri) 147

Seite

Trennung der säurelöslichen Phosphorsäurefraktionen in der Rinderretina (E. de Berardinis) 147
Bestimmung von Arsentrioxyd in biologischem Material (W. T. Oliver und H. S. Funnell) 148
Polarographische Bestimmung von gelöstem Sauerstoff und der Atmungsintensität von Mikroorganismen mittels der rotierenden Platinelektrode (T. I. Grinjuk) 148
Sauerstoffverbrauch bei biologischen Versuchen (E. Schubert; E. Bauereisen, H.-G. Lippmann, E. Schubert und W. Sickel) 149
Schwefel-35-Bestimmung in biologischem Material (J. Katz und S. B. Golden; G. F. Smith) 149
Bestimmung des Jod-131-Gehaltes in Urin (J. E. Marriott) 149
Mikroelektrophorese von Liquor cerebrospinalis (D. Pette; H. J. Mies) . . . 150
Untersuchung der Fettstoffe menschlichen Hautfettes (J. Horáček und M. Černíková; M. H. Hack; Y. Inouye und M. Noda; V. Kobrle und R. Zahradník) 150
Schnellbestimmung von Tetrachlorkohlenstoff im Blut (A. C. Kondos und G. L. McClymont) 150
Nachweis und Bestimmung von unverändertem Meprobamat im Urin (M. Shimizu, S. Ichimura und H. Mori) 151
Aminosäuren (J. Schormüller, H.-D. Belitz und G. Adler; S. Moore und W. H. Stein; J. Schormüller und H.-D. Belitz; J. Schormüller und G. Adler; K. Hannig; D. H. Spackman, W. H. Stein und S. Moore; S. Moore, D. H. Spackman und W. H. Stein; D. H. Spackman, W. H. Stein und S. Moore; K. Röwe, E. Ferber und H. Fischer; M. M. Daly und A. E. Mirsky; A. Lachan und J. C. Perrone; W. Troll und R. K. Cannan) 151
Spektralphotometrische Bestimmung von Pyridoxal-5-phosphat (V. Bonavita und V. Scardi; J. Chazerain; J. F. van Pilsum, R. P. Martin, E. Kito und J. Hess; G. Ceriotti und L. Spandrio) 153
Bestimmung von N-(5-Nitro-2-furfuryliden)-1-aminohydantoin (Nitrofurantoin) im Harn (B. Zaar) 154
Bestimmung von Neuraminsäure in Rohextrakten von Gehirnfettstoffen (C. Long und D. A. Staples; J. Folch, M. Lees und G. H. Sloane-Stanley; P. Böhm, S. Dauber und L. Baumeister) 155
Bestimmung von Lipoidproteiden im Blutserum durch Papierelektrophorese (N. N. Madievskaja und A. Ja. Brailovskij) 155
Proteinbestimmung (P. G. Scheurlen) 155
Bestimmung des tryptophanreichen Serumpräalbumins (F. W. Aly und H. Schaupp; F. W. Aly und H. Niederhellmann) 155
Papierelektrophoretische Trennung der Serumproteine (T. Aronsson und A. Grönwall) 156
Prüfmethode für freie und phosphorylierte Glycerinsäuren (G. R. Bartlett) . 156
Enzymatische Bestimmung von Glucose in Körperflüssigkeiten (E. F. Beach und J. J. Turner; D. Müller; W. Franke und F. Lorenz; K. A. Elliott) 156
Papierchromatographische Trennung und Identifizierung von Phenolderivaten, Stoffwechselprodukten aus Schimmelpilzen und ähnlichen Substanzen von biochemischem Interesse durch Verwendung eines „Vergleichssystems" R. Reio) 157
Differential-spektrophotometrisches Verfahren zur Bestimmung von Salicylsäure in biologischem Material (L. A. Williams, R. A. Linn und B. Zak) . 158
Polarographische Bestimmung polycyclischer und speziell cancerogener Kohlenwasserstoffe (F. Lickint und M. Büchner) 158
Trennung von Oestrogengemischen aus Harnextrakten (S. Kushinsky, J. A. Demetriou, W. Nasutavicus und J. Wu) 158
Bestimmung von Ascorbinsäure im Harn (M. Rink und E. Franken; R. Strohecker, W. Heimann und F. Matt) 159

Seite

Chromatographische Trennung cytosinhaltiger Verbindungen (P. Reichard; P. Plesner; P. Reichard) 159
Bestimmung von Pyrazinamid und Isonicotinsäurehydrazid und deren biologischen Abbauprodukten in Urin (H. Sezaki) 159
Ultramikrobestimmung der Amylaseaktivität im Blutserum (J. R. Close und H. V. Street; H. V. Street und J. R. Close) 159
Manometrische Bestimmung der Cocarboxylase in reiner Lösung, im Blut und tierischen Geweben (V. Boffi, E. Bucci und A. Lucarelli; V. Boffi, A. Lucarelli und E. Bucci) 160
Nachweis von Enzym-Substrat-Verbindungen (S. Nakamura und T. Ueta; W. Grassmann und L. Hübner; S. Nakamura und T. Ueta; P. Grabar und C. A. Williams) 160
Einfluß von Anionen auf die flammenphotometrische Bestimmung von Natrium, Kalium und Calcium in biologischem Material (J. Skarzyński, H. Panusz und J. Greger) 305
Komplexometrische Bestimmung des Calciums im Urin (E. Knappe und V. Böckel) 305
Bestimmung des radioaktiven Calcium-45 in biologischen Flüssigkeiten (L. Lutwak) 306
Flammenphotometrische Bestimmung von Calcium und Strontium in Knochenaschen (A. Schmid und K. Zipf) 306
Bestimmung kleinster Mengen Quecksilber in Urin (O. Lindström) 306
Vereinfachte Bestimmung von Serumeisen (J. Lorenz) 307
Mikrobestimmung von Aceton in Körperflüssigkeiten (M. U. Tsao, G. H. Lowrey und E. J. Graham). Mit 2 Textabbildungen 307
Bestimmung von flüchtigen Fettsäuren in Rinderblut (J. B. Holter, S. Lakshmanan und J. C. Shaw; M. Keeney; G. H. Wisemann und H. M. Irvin) . 308
Colorimetrische Bestimmung des Blutharnstoffs (C. F. La Rosa) 309
Murexid-Reaktion nach Handorf als spezifischer Nachweis von Barbitursäure-Derivaten in Urin (H.-H. Frey) 309
Spektrophotometrische Bestimmung von Barbitursäureverbindungen in Blut oder anderen physiologischen Substanzen (L. A. Williams und B. Zak) . 309
Aminosäuren (R. W. Storherr; J. Opieńska-Blauth; J. Opieńska-Blauth, H. Kowalska und M. Pietrusiewicz; H. R. Roberts, M. G. Kolor und W. Bucek; H. R. Roberts; H. R. Roberts und M. G. Kolor; M. G. Kolor und H. R. Roberts; J. C. Sanakuja und D. Seoane Rios; K. Voigt; R. Kapeller-Adler; A. Tiselius, B. Drake und L. Hagdahl) 310
Mikrobestimmung von Amid-Stickstoff in Proteinen (H. Stegemann) . . . 313
Bestimmung der Lipoproteine mittels Papierelektrophorese (P. Moinat, W. Appel und E. F. Tuller; P. Gross und H. Weiker; B. Swahn; H. J. McDonald und P. Marbach) 313
Elektrophorese von Lipoproteinen des Humanserums (J. M. Fine und M. Burstein; J. M. Fine, E. Waszczenko, J. Loeb und J. Moullec; M. Burstein und J. Samaille) 314
Bestimmung der Kohlenhydratkomponente von Glykolipoiden (J. Brückner) 314
Steroide (S. S. Friedland, G. H. Lane jr., R. T. Longman, K. E. Train und M. J. O'Neal jr.; P. Kabasakalian, E. R. Townley und M. D. Yudis; G. W. Oertel und K. B. Eik-Nes; G. W. Oertel und K. B. Eik-Nes; W. M. Allen; L. L. Smith und Th. Foell; E. J. Umberger; A. A. Forist und S. Theal; R. F. Goddu, N. F. LeBlanc und C. M. Wright; T. F. Gallagher, S. Kraychy, J. Fishman, J. B. Brown und G. F. Marrian; J. B. Brown; J. B. Brown, R. D. Bulbrook und F. C. Greenwood; J. D. Duerr und B. A. Pappas; H. Schriefers und W. Korus; C. J. W. Brooks und J. K. Norymberski; M. Vitali, P. Del Grande und G. Pancrazio). Mit 1 Textabbildung 315
Spektrophotometrische Bestimmung von 5-Hydroxytryptamin und 5-Hydroxyindolessigsäure (A. Carcasona, J. Cervós-Navarro und F. Unterharnscheidt; S. Udenfriend, H. Weissbach und C. T. Clark) 320
Berichtigung (H. Bode und H. Fabian) 320

Seite

Bestimmung des Fibrinogengehaltes des Blutplasmas (S. M. Ševčenko) . . . 462
Elektrophoretische Trennung von Peptid- oder Proteingemischen (E. Granzer; W. Grassmann und K. Hannig; J. Brüggemann und K. Drepper) . . . 462
Enzymatische Mikrobestimmung von Glucose in Blut und Harn (L. L. Salomon und J. E. Johnson; A. S. G. Hugget und D. A. Nixon; J. E. Middleton und W. J. Griffiths; A. Saifer und S. Gerstenfeld; J. D. Teller) . . 463
Bestimmung anorganischer Phosphate in Gegenwart von Glucose-1-phosphat oder Adenosintriphosphat (M. Nakamura und K. Mori; R. J. L. Allen; W. J. Whelan und J. M. Bailey) 463
Bestimmung von Hexachlorcyclohexan in biologischem Material (M. Schechter und I. Hornstein; E. Scheibe, I. Zaumseil und A. Dressler) . . . 463
Nachweis von Benzimidazolon in biologischem Material (C. C. Porter) . . . 464
Zweischritt-Methode zur Bestimmung von Prothrombin mit Thromboplastin aus hämolysiertem Gesamtblut (O. H. Dreskin; A. G. Ware und W. H. Seegers; O. H. Dreskin) 464
Beweglichkeit verschiedener Hämoglobinderivate bei der Hochspannungselektrophorese (W. Künzer und E. Ambs) 464

5. Toxikologische Analyse

Schnellverfahren für die Isolierung und Reinigung basischer Arzneistoffe aus Gewebe, insbesondere Leber (L. R. Goldbaum und M. A. Williams) . . . 399
Isolierung reiner Barbiturate in der toxikologischen Analyse mittels fraktionierter Ausschüttelung (A. Dressler, M. Müller und H. Schönfeld) . 400

Namen- und Sachverzeichnis 465

Aus dem anorganisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Hannover

Untersuchungen über disubstituierte Dithiocarbamidate*

VIII. Mitteilung**

Extraktionen mit Lösungen von Diäthylammonium-diäthyldithiocarbamidat in organischen Lösungsmitteln

Von

HELMUT BODE und FRIEDRICH NEUMANN

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 1. August 1959)

Schon vor längerer Zeit ist von STRAFFORD u. a.[54] vorgeschlagen worden, Lösungen des Diäthylammoniumsalzes der Diäthyl-DTC (DTCH = Dithiocarbamidsäure, DTC = Dithiocarbamidat, DDTCH = Diäthyldithiocarbamidsäure) in $CHCl_3$ zur Extraktion von Kationen aus mineralsauren Lösungen zu verwenden. Hierdurch werden eine Reihe interessanter Trennungen möglich. Wenn diese Arbeitsweise bislang nur in begrenztem Umfang praktisch angewendet wurde, so dürfte das an zwei Dingen liegen. 1. Bis in die neueste Zeit[12] hinein fehlten genügend genaue Angaben über die Beständigkeit der Reagenslösung beim Schütteln mit wäßrigen mineralsauren Lösungen. Der bekannte rasche Zerfall der DDTCH in mineralsauren Lösungen[5,27,41,62] legte nahe, ähnliche Verhältnisse auch für Diäthylammoniumdiäthyl-DTC-Lösungen in organischen Lösungsmitteln anzunehmen. Ein Arbeiten mit Reagenslösungen unbekannter Stabilität ist aber wenig reizvoll. 2. Soweit bislang vergleichende Untersuchungen vorlagen, beschränkten sich diese darauf, das Verhalten verschiedener Elemente unter den für eine bestimmte analytische Aufgabe gewählten Arbeitsbedingungen zu ermitteln, also auf Lösungen bestimmter Säureart und -konzentration[1,35,37,42,54,59,60]. Ferner ist gewöhnlich nur eine begrenzte Zahl der überhaupt mit DDTCH reagierenden Elemente geprüft worden.

Nachdem die Haltbarkeit von Diäthylammonium-diäthyl-DTC-Lösungen in organischen Lösungsmitteln beim Schütteln mit mineralsauren wäßrigen Lösungsmitteln soweit geklärt ist als das für die Zwecke der praktischen Analyse notwendig erscheint[12], soll in dieser Arbeit eine

* Über Teile der Arbeit wurde auf der Fachgruppentagung „Analytische Chemie" der Gesellschaft Deutscher Chemiker am 24. 10. 1958 in Marburg/Lahn vorgetragen.

** VII. Mitteilung: Diese Z. **169**, 410 (1959).

vergleichende Übersicht über das Verhalten der meisten Elemente, welche mit $DDTC^-$ stabile Chelatkomplexe bilden, in Lösungen verschiedener Säurekonzentration bzw. bei verschiedenen p_H-Werten gegeben werden.

Prinzipielle Vorteile des Arbeitens in mineralsauren Lösungen sind:

1. Meistens liegen vom Probeaufschluß her mineralsaure Lösungen vor. Um im alkalischen oder schwach sauren Bereich zu arbeiten, müssen mehr oder weniger große Mengen an Alkalilaugen zugegeben werden, was im allgemeinen unerwünscht ist, z. B. deshalb, weil dadurch bei Spurenanalysen Verunreinigungen eingeschleppt werden können.

2. Beim Arbeiten im schwach sauren oder alkalischen Bereich müssen meist Hilfskomplexbildner zugesetzt werden, um zu vermeiden, daß schwerlösliche Hydrolyseprodukte ausfallen. Einmal ist das eine neue Quelle möglicher Verunreinigung durch Einschleppen, zum anderen kann die Reaktion zwischen $DDTC^-$ und den abzutrennenden Kationen verzögert oder unter Umständen auch bezüglich der Vollständigkeit beeinflußt werden, falls Hilfskomplexbildner in relativ hoher Konzentration zugesetzt werden müssen.

3. Nicht alle Kationen, die in alkalischen oder in schwach sauren Lösungen mit $DDTC^-$ Verbindungen bilden, tun dies auch in mineralsauren Lösungen und umgekehrt. Hierdurch wird eine Reihe neuer Trennungen möglich.

4. Verdünnte Säuren oder saure Reagenslösungen können für die Zwecke der Spurenanalyse durch Extraktion gereinigt werden.

Versuchsteil

Reagentien

A. Diäthylammonium-diäthyl-DTC-Lösung (Standardextraktionslösung)

0,40 g des Reagenses[12] werden in 1 l CCl_4 gelöst. Die Lösung wird am besten täglich frisch bereitet. (Soll die Lösung längere Zeit aufbewahrt werden, so empfiehlt es sich, eine um den Faktor 100 stärkere Stammlösung anzusetzen, diese in einer braunen Flasche im Dunkeln aufzubewahren und bei Bedarf zu verdünnen.)

B. Lösungen zur Einstellung des p_H-Wertes bzw. der Säurekonzentration

a) 12 n Salzsäure b) 12,5 n Schwefelsäure c) 0,1 n Ameisensäure d) 0,1 n Essigsäure e) Formiatpuffer: 0,1 n an Ameisensäure und 0,1 n an Na-Formiat; *f) Acetatpuffer:* 0,1 n an Essigsäure und 0,1 n an Na-acetat; *g) Oxalatpuffer:* 0,05 m Lösung von K-Tetraoxalat; *h) Boratpuffer:* nach Sörensen u. Clark; *i) Phosphatpuffer:* nach Sörensen u. Clark; *j) $NaHCO_3$-Lösung:* 4,0 g $NaHCO_3$/Liter; *k) Na_2CO_3 Lösung:* 4,0 g Na_2CO_3/Liter.

C. Metallsalzlösungen

Die Stammlösungen enthielten durchweg 10 mg des betreffenden Elementes/ml. Es wurden p. a. Salze bzw. reine Metalle gelöst, die gegebenenfalls durch Abrauchen mit Säuren usw. in die unten angegebenen Verbindungen überführt wurden. Durch

Verdünnen wurden Arbeitslösungen hergestellt, die, sofern nicht anders angegeben, 100 μg/ml enthielten.

1. Kupfer: $CuCl_2$ in Wasser; *2. Silber:* $AgNO_3$ in Wasser; *3. Gold:* $HAuCl_4$ in 0,1 n Salzsäure; *4. Zink:* $ZnCl_2$ in Wasser; *5. Cadmium:* $CdCl_2$ in Wasser; *6. Quecksilber:* $HgCl_2$ in Wasser; *7. Gallium:* $GaCl_3$ in 0,02 n Salzsäure; *8. Indium:* $InCl_3$ in 0,02 n Salzsäure; *9. Thallium:* a) $TlNO_3$ in Wasser; b) $TlCl_3$ in 0,2 n Salzsäure; *10. Zinn:* a) $SnCl_2$ in 0,1 n salzsaurer, 0,02 ml 80%ige Thioglykolsäure/ml enthaltender Lösung; b) $SnCl_4$ in 0,2 n Salzsäure; *11. Blei:* $PbNO_3$ in Wasser; *12. Arsen:* As_2O_3 in Wasser; *13. Antimon:* $SbCl_3$ in 0,2 n Salzsäure; *14. Wismut:* $BiCl_3$ in 0,2 n Salzsäure; *15. Vanadium:* V_2O_5 in 0,1 n Natronlauge; *16. Niob:* Nb_2O_5 mit 10facher Gewichtsmenge $K_2S_2O_5$ aufgeschlossen, mit Weinsäurelösung aufgenommen: 200 μg Nb/ml, 3 mg $K_2S_2O_7$/ml, 6 mg Weinsäure/ml; *17. Selen:* Na_2SeO_3 in Wasser; *18. Tellur:* TeO_2 in 0,1 n Natronlauge; *19. Chrom:* a) K_2CrO_4 in Wasser; b) $KCr(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ in Wasser; c) $[CrCl_2(H_2O)_4]Cl \cdot 2\,H_2O$ in 0,02 n Salzsäure; *20. Molybdän:* $(NH_4)_5H[Mo_6O_{21}] \cdot 3\,H_2O$ in Wasser; *21. Wolfram:* $Na_2WO_4 \cdot H_2O$ in Wasser; *22. Uran:* $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2\,H_2O$ in Wasser; *23. Mangan:* $MnSO_4$ in Wasser; *24. Eisen:* $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ in 0,01 n Salzsäure; *Eisen:* $FeCl_3$ in 0,01 n Salzsäure; *25. Kobalt:* $CoSO_4$ in Wasser; *26. Nickel:* $NiSO_4$ in Wasser; *27. Ruthenium:* $RuCl_3$ in 0,1 n Salzsäure; *28. Rhodium:* a) $RhCl_3$ in 0,1 n Salzsäure; b) $Rh_2(SO_4)_3$ (gelb) in 0,1 n Schwefelsäure; *29. Palladium:* $PdCl_2$ in 0,1 n Salzsäure; *30. Osmium:* $OsCl_4$ in 0,1 n Salzsäure; *31. Iridium:* H_2IrCl_6 in Wasser; *32. Platin:* a) H_2PtCl_6 in 0,1 n Salzsäure; b) Stark salzsaure H_2PtCl_6-Lösung mit KJ (10fache Gewichtsmenge des vorhandenen Pt) versetzt, auf 0,1 n salzsauer eingestellt.

Apparaturen

1. p_H-Meßgerät: Typ PHM 24 der Fa. Radiometer Kopenhagen, Meßgenauigkeit $\pm$ 0,05 p_H-Einheiten.

2. Spektralphotometer: Typ SP 500 der Fa. Unicam, Cambridge.

3. Spektralphotometer: Typ PMQ II der Fa. Carl Zeiss mit Flammenzusatz.

4. Küvetten: Abgeglichene Quarzküvetten d = 0,50—4,00 cm.

Versuchsdurchführung

2,0 ml der Metallstammlösung wurden in einem birnenförmigen 100 ml Schütteltrichter durch Zugeben einer der unter „Reagentien B. a—k" angegebenen Lösungen auf 25 ml verdünnt. Nach dem Durchmischen wurde mit 25 ml der Extraktionslösung 5 min auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Nach Phasentrennung wurde die CCl_4-Schicht abgelassen und darin der Gehalt des jeweils untersuchten Elementes bestimmt. Das im Einzelfall benutzte Bestimmungsverfahren ist bei der späteren Besprechung der einzelnen Elemente angegeben.

In einer Reihe von Fällen mußten Bestimmungsverfahren gewählt werden, welche die Überführung des als DDTC-Komplex im CCl_4 gelösten Elementes in eine wäßrige Lösung und als Voraussetzung dazu die Zerstörung dieses Komplexes verlangten. Hierzu sind verschiedene Wege gangbar: 1. Schütteln des CCl_4-Extraktes mit einigen Millilitern Salpetersäure (D 1,2), der einige Tropfen 30%iges Wasserstoffperoxyd zugefügt wurden[18]. 2. Eindampfen des CCl_4-Extraktes, zweckmäßig nach Überschichten mit wäßriger Säure und nasses Veraschen des Abdampfrückstandes in üblicher Weise. 3. Schütteln des CCl_4-Extraktes mit der wäßrigen Lösung eines anderen Elementes, das im Überschuß angewandt und so ausgewählt wurde, daß es das zu bestimmende Element aus seinem DDTC-Komplex verdrängte[16] und ein in der wäßrigen Phase zurückbleibender Überschuß dieses Elementes die spätere Bestimmung des gesuchten Elementes nicht störte. Je nach Lage des Einzelfalles wurde eine dieser Methoden verwendet.

Der Zielsetzung der Arbeit entsprechend, wurden mit allen diesen Elementen Versuche unter vergleichbaren Bedingungen durchgeführt. Darüberhinaus wurde bei solchen Elementen, die unter den gewählten Standardbedingungen nicht oder nur unvollständig reagieren, sei es, daß die Löslichkeit der entstehenden DTC-Verbindung in CCl_4 zu gering ist, sei es, daß die hier angewandte relativ geringe Reagenskonzentration nicht ausreichte, um selbst unter sonst optimalen Bedingungen vollständige Extraktion zu erzielen, auch mit Extraktionslösungen anderer Zusammensetzung (andere Lösungsmittel, höhere Reagenskonzentration) gearbeitet. Auf solche Abweichungen von der üblichen Arbeitsweise wird im Abschnitt „Angaben zu den einzelnen Elementen" hingewiesen werden.

Ergebnisse

Eine Zusammenstellung der Versuchsergebnisse gibt Abb. 1. Die durchlaufende Numerierung der Elemente ist die gleiche wie bei der Aufzählung der Metallsalzlösungen unter „Reagentien C" und im Abschnitt „Angaben zu den einzelnen Elementen".

Bei den Symbolen der Elemente sind die Wertigkeitsstufen vermerkt, in denen diese Elemente in wäßrigen Lösungen eingesetzt worden sind. Diese stimmen nicht in allen Fällen mit derjenigen Wertigkeitsstufe überein, die das betreffende Element nach Extraktion in der DDTC-Verbindung besitzt. Rechts neben den Elementsymbolen ist schematisiert das Ausmaß der beobachteten Extraktion in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der wäßrigen Lösung dargestellt. Im linken Teil der Darstellung sind an der Abszisse die Säurenormalitäten der wäßrigen Lösungen aufgetragen, im rechten Teil der Darstellung die p_H-Werte. Über der Abszisse ist in linearer Auftragung angegeben, wieviel Prozent des eingesetzten Elementes aus wäßrigen Lösungen des betreffenden Säuregrades bzw. des betreffenden p_H-Wertes extrahiert worden sind. Der Bereich $0-100\,\%$ ist durch die beiden jeweils neben den Elementsymbolen horizontal nach rechts verlaufenden Linien abgegrenzt.

Handversuche haben gezeigt, daß die DDTC-Verbindungen einiger Metalle unter Verwendung der „Standardextraktionslösung" auch noch aus > 10 n schwefelsauren Lösungen und aus Lösungen mit $p_H > 12$ mehr oder weniger vollständig extrahiert werden. Der hier untersuchte Bereich begrenzt also nicht die prinzipielle Anwendbarkeit des Reagenses.

Die Absorptionsspektren der aus mineralsauren Lösungen extrahierten M-DDTC-Verbindungen decken sich in allen Fällen, in denen ein Vergleich möglich ist, bis in denjenigen Wellenlängenbereich hinein, in welchem die Eigenabsorption des Reagenses stört[5], mit denen der aus alkalischen oder aus schwach sauren Lösungen unter Verwendung von Na-diäthyl-DTC als Reagens extrahierten M-DDTC-Komplexe[6,7]. Es wurden keine Anzeichen dafür gefunden, daß die Zusammensetzung der

M-DDTC-Komplexe[1] von der H-Ionen- oder Säurekonzentration der wäßrigen Ausgangslösung abhängt.

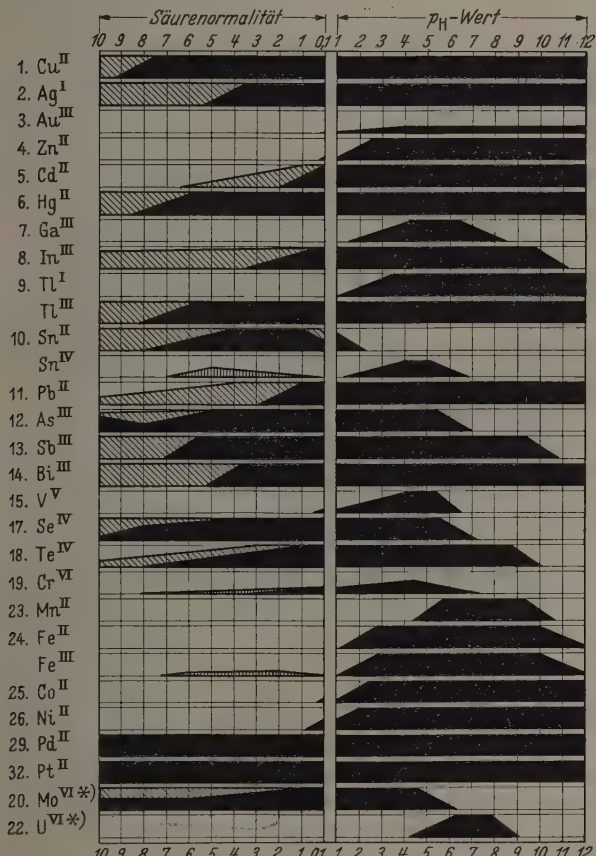

Abb. 1. *Extraktionsbereiche in salzsauren, schwefelsauren und gepufferten Lösungen. Versuchsbedingungen:* 25 ml wäßrige Phase, 25 ml 0,04%ige Lösung von Diäthylammonium-diäthyl-DTC in CCl_4 (*) bei Mo^{VI} in einem Gemisch von 4 Teilen CCl_4 und 1 Teil Amylalkohol; bei U^{VI} in $CHCl_3$. 200 μg Cu ... U (400 μg Tl^{II}). Schütteldauer 5 min. *Bedeutung der Zeichen:* Im Gebiet p_H 1—12 sind die Bereiche, in denen Extraktion beobachtet wurde, ohne Differenzierung der verschiedenen Pufferlösungen schwarz angelegt. Im Gebiet 0.1—10 n sauer ist differenziert: 1. Senkrecht schraffiert: Extraktion nur aus salzsauren Lösungen. 2. Schräg schraffiert: Extraktion nur aus schwefelsauren Lösungen. 3. Schwarz: Extraktion sowohl aus salzsauren als auch aus schwefelsauren Lösungen

Diskussion

Auch ohne quantitative Betrachtung übersieht man, daß die Größe der als DTC-Verbindung extrahierten Anteile einer gegebenen Menge des Elementes M unter vergleichbaren Versuchsbedingungen in erster Linie

durch die Größe des Produktes $V_{M(DTC)} \cdot S_{M(DTC)}$ und durch die Größen $[M^{n+}]_w$ und $[DTC^-]_w^n$ bestimmt wird. Dabei ist $V_{M(DTC)}$ der Koeffizient für die Verteilung von $M(DTC)_n$ zwischen organischer und wäßriger Phase, $S_{M(DTC)}$ die Stabilitätskonstante dieser Verbindung, $[M^{n+}]_w$ die Konzentration der Kationen des Elementes M in der Wertigkeitsstufe n und $[DTC^-]_w$ die Konzentration der Dithiocarbamidat-Ionen in der wäßrigen Phase. Je größer die Werte der genannten Konstanten bzw. Konzentrationen sind, um so vollständiger verläuft im speziellen Fall die Extraktion und um so breiter sind auch die Extraktionsbereiche, wenn man die bei einer bestimmten H-Ionen-Konzentration extrahierten Anteile von M in der Weise aufträgt, wie das in Abb. 1 geschehen ist. $S_{M(DTC)}$ ist durch die Eigenschaften des betreffenden Elementes und des gewählten Reagenses bestimmt. Die anderen 3 Faktoren können dagegen durch Variation der Versuchsbedingungen beeinflußt werden. Werden diese so gewählt, daß $V_{M(DTC)}$, $[M^{+n}]_w$ und $[DTC^-]_w$ klein sind, so werden die Extraktionsbereiche enger, bis schließlich praktisch überhaupt keine Extraktion mehr möglich ist.

Orientierende Versuche hatten gezeigt, daß einige Elemente sowohl aus stark mineralsauren als auch aus alkalischen Lösungen quantitativ extrahiert werden können. Die Extraktionsbereiche sind demnach bei großen $S_{M(DTC)}$-Werten ziemlich breit. Um Differenzierungen im Verhalten der verschiedenen Elemente, d.h. Trennungsmöglichkeiten, aufzuzeigen, wählten wir die Versuchsbedingungen so, daß $V_{M(DTC)}$ und $[DTC^-]_w$ nicht allzu groß waren. Wir erreichten dies einmal durch Verwendung von CCl_4 als Lösungsmittel, zum anderen durch Verwendung einer relativ verdünnten Reagenslösung. Die Löslichkeiten der M-DTC-Komplexe in CCl_4 und damit auch die entsprechenden $V_{M(DTC)}$-Werte sind allgemein kleiner als bei der Verwendung von $CHCl_3$ als Lösungsmittel. Das ist besonders augenfällig beim $UO_2(DDTC)_2$, das in Wasser sehr viel besser löslich ist als es die DDTC-Komplexe anderer Elemente sind. $UO_2(DDTC)_2$ läßt sich mit CCl_4 praktisch nicht, mit $CHCl_3$ innerhalb eines bestimmten p_H-Bereichs quantitativ extrahieren. Während die meisten Autoren, die sich mit der Anwendung von Diäthylammonium-diäthyl-DTC in der Analyse beschäftigt haben, zur Extraktion etwa 1%ige (Gewicht/Volumen) Lösungen des Reagenses in $CHCl_3$ benutzen, ist unsere „Standardextraktionslösung" 0,04%ig (Gewicht/Volumen) in CCl_4. Bei einem Einzelversuch betrug demnach die eingesetzte Reagensmenge $4{,}5 \cdot 10^{-5}$ Mol, die eingesetzten Metallmengen waren 1 bis $4 \cdot 10^{-6}$ Mol.

Verhältnismäßig verdünnte Reagenslösungen wurden auch deshalb verwendet, weil dadurch die Bestimmung des extrahierten Elementes häufig erleichtert wird. Das gilt für diejenigen Fälle, wo die Bestimmung durch Extinktionsmessung bei Wellenlängen $<$ etwa 400 nm geschieht[7], ferner dort, wo das zu bestimmende

Element aus seiner nur schwach gefärbten DDTC-Verbindung durch ein anderes Element verdrängt wird, dessen DDTC-Verbindung stark gefärbt ist[3,16,23,52]. In beiden Fällen stört überschüssiges Reagens, das aber durch Rückschütteln mit wäßrigen alkalischen Lösungen weitgehend abgetrennt werden kann. Bei gleichen Volumina an wäßriger Phase und CCl_4 verbleiben im CCl_4 bei p_H 8 $\sim$ 0,5%, bei p_H 9 $\sim$ 0,05% der überschüssigen DDTCH. Dieser Rest wird dann nicht mehr stören, wenn der ursprünglich vorhanden gewesene Reagensüberschuß klein gewesen ist (siehe Abb. 2, Kurven a und b).

Die Änderung der $[DTC^-]_w$ mit der H-Ionenkonzentration läßt sich, wenn man von Aktivitätskoeffizienten absieht, durch folgende Gleichung wiedergeben:

$$[DTC^-]_w = \frac{DTC_ü \cdot K_{HDTC}}{[H^+] \cdot (a + b \cdot V_{HDTC}) + a \cdot K_{HDTC}}.$$

Hierin bedeuten: $DTC_ü$ die über den zur Bildung des Metallchelates verbrauchten Anteil hinaus insgesamt (in wäßriger und organischer Phase) vorhandene Reagensmenge, K_{HDTC} die Dissoziationskonstante der Dithiocarbamidsäure, V_{HDTC} den Verteilungskoeffizienten der undissoziierten Dithiocarbamidsäure zwischen organischem Lösungsmittel und Wasser, a das Volumen der wäßrigen und b das Volumen der organischen Phase. Nimmt man $a = b$ an und rechnet mit dieser Gleichung nach Einsetzen der entsprechenden Zahlenwerte für die Diäthyl-DTC im System Wasser-CCl_4[13] den als DTC^- in der wäßrigen Phase vorliegenden Anteil von $DTC_ü$ in Prozenten aus, so erhält man die in Abb. 2 gezeichnete Kurve A. Sie entspricht in ihrem Verlauf vollkommen dem der Kurve C, welche den Dissoziationsgrad der Diäthyl-DTC als Funktion des p_H-Wertes angibt, nur ist sie um etwa 1,5 p_H-Einheiten [dieser Betrag entspricht dem Wert von log $(1 + V_{HDTC})$] zum alkalischen Gebiet hin verschoben. Kurve B, welche die Verhältnisse für das System Wasser-$CHCl_3$ wiedergibt, ist infolge der größeren Löslichkeit der undissoziierten Diäthyl-DTC in $CHCl_3$ noch weiter zum alkalischen Bereich hin verschoben.

Die $[DTC^-]_w$, die bei Extraktionen aus sauren Lösungen im Augenblick der Phasentrennung tatsächlich vorhanden ist, wird auf alle Fälle kleiner sein als der Wert, den man mit der oben angegebenen Gleichung aus den umgesetzten Mengen an M und an Reagens errechnet. Das folgt aus der während des Schüttelns eintretenden Zersetzung des Reagenses in sauren Lösungen. Wenn bei Lösungen, die bis zu 4 n salzsauer oder bis zu 10 n schwefelsauer sind, nicht länger als etwa 5 min geschüttelt wird, so ist der zersetzte Anteil nicht so groß, als daß dadurch die Größenordnung der im Überschuß vorhandenen Reagensmenge geändert würde. Sind die Lösungen stärker als 6 n salzsauer, so verläuft die Zersetzung des Reagenses derart schnell[12], daß die im Augenblick der Phasentrennung noch vorhandene $[DTC^-]_w$ um Größenordnungen kleiner ist als die, welche mit der angeführten Gleichung errechnet würde.

$[M^{n+}]_w$ wird außer durch die Gleichgewichtsreaktionen, die zur Bildung und Extraktion eines Anteils des betreffenden Elementes als $M(DTC)_n$ führen, durch Bildung anderer schwerlöslicher Verbindungen oder wenig dissoziierter Komplexe des Elementes M beeinflußt. Treten solche Verbindungen auf, so wird $[M^{n+}]_w$ verkleinert und der als $M(DTC)_n$ extrahierte Anteil nimmt ab. Eine Änderung der H-Ionenkonzentration kann hier einmal eine direkte Rolle spielen, nämlich dann, wenn es sich um die Bildung von Hydroxyden oder Hydroxokomplexen handelt, sie kann die $[M^{n+}]_w$ aber auch indirekt beeinflussen, wenn sie eine merkliche

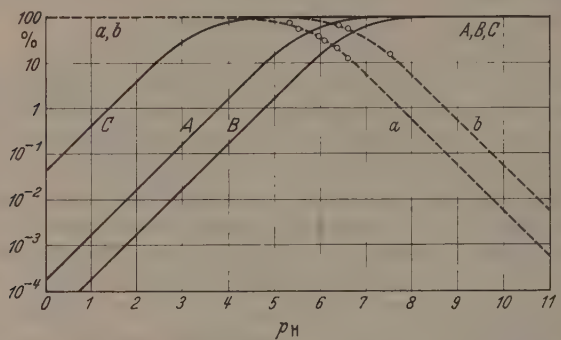

Abb. 2. *Verteilung von Diäthyl-DTC auf wäßrige und organische Phase als Funktion von Lösungsmittel und H-Ionenkonzentration. Bemerkungen:* Aufgetragen ist, wieviel Prozent der insgesamt (in wäßriger und organischer Phase) vorhandenen DDTCH als undissoziierte Säure im organischen Lösungsmittel, $(DDTCH)_{org}$, bzw. als Dithiocarbamidat-Ion in der wäßrigen Phase, $(DTC^-)_w$, bei einem bestimmten p_H-Wert im Gleichgewicht vorliegt, wenn die Volumina von wäßriger und organischer Phase gleich sind. Die Messungen zu den eingezeichneten Punkten wurden bei 20° C durchgeführt. Der Kurvenverlauf außerhalb des Bereichs der Meßpunkte ist berechnet. Dazu wurden die von uns für eine Temperatur von 0° C bestimmte Dissoziationskonstante der Diäthyl-DTC, K_{HDDTC}, und die aus diesem Wert und den Werten der Meßpunkte errechneten Koeffizienten für die Verteilung der undissoziierten Säure zwischen CCl_4 bzw. $CHCl_3$ und Wasser, V_{HDDTC}, verwendet. Die Bestimmung von K_{HDDTC} bei 20° C ist uns bislang nicht gelungen, da die Zersetzungsgeschwindigkeit der Verbindung bei dieser Temperatur in sauren Lösungen zu groß ist. Der durch Verwendung von K_{HDDTC} für 0° C bedingte Fehler ist bei den Kurven *A*, *B*, *a*, und *b* auch dann noch so klein, daß er bei dem gewählten Abbildungsmaßstab nicht in Erscheinung treten würde, wenn K_{HDDTC} bei 20° C um 20% größer sein würde als bei 0° C. Kurve *C* wäre in diesem Fall um $\sim 0{,}1$ p_H-Einheit nach links verschoben. *A*: $(DTC^-)_w$ mit CCl_4 als Lösungsmittel. *a*: $(DDTCH)_{org}$ mit CCl_4 als Lösungsmittel. *B*: $(DTC^-)_w$ mit $CHCl_3$ als Lösungsmittel. *b*: $(DDTCH)_{org}$ mit $CHCl_3$ als Lösungsmittel. *C*: $(DTC^-)_w$ in wäßriger Lösung ohne organisches Lösungsmittel

Änderung des Dissoziationsgrades einer komplexbildenden Säure bewirkt. Man wird also auch im mineralsauren Gebiet durch Anwendung von Hilfskomplexbildnern eine Verbesserung der Selektivität des Reagenses erreichen können, wie das für den alkalischen Bereich für eine Reihe von Komplexbildnern bereits gezeigt worden ist[7,31,50]. Die hier in Frage kommenden komplexbildenden Liganden sind meist Anionen schwacher Säuren. Von diesen Säuren fallen für ein Arbeiten in mineralsaurem Gebiet von vornherein diejenigen aus, deren Dissoziationsgrad mit zunehmender H-Ionenkonzentration stärker abnimmt, als der der

Diäthyl-DTC. Man wird deshalb in diesem Gebiet wohl nur von solchen komplexbildenden Säuren wesentliche Vorteile erwarten dürfen, deren p_K-Wert < 4 ist. Einige orientierende Versuche, die mit Flußsäure als Hilfskomplexbildner durchgeführt wurden, zeigten, daß so die Abtrennung einer ganzen Anzahl der aus mineralsauren Lösungen extrahierbaren Elemente, darunter auch As und Sb, von Ge^{IV}, Sn^{IV} und Fe^{III} möglich ist (vgl. hierzu auch die Versuche von LOUNAMAA[35]).

Betrachtet man die in Abb. 1 zusammengestellten Versuchsergebnisse, so findet man sowohl im mineralsauren Gebiet als auch im Gebiet p_H 1—12 eine weitgehende Differenzierung des Verhaltens der verschiedenen Elemente. Es wäre reizvoll, die Ursachen hierfür in jedem Falle zu klären, doch liegt das außerhalb des Rahmens dieser Arbeit. Immerhin wird man auch ohne besondere Untersuchungen auf einige qualitative Zusammenhänge aufmerksam.

Vergleicht man die Extraktionsbereiche der Elemente einzelner Gruppen des periodischen Systems, so findet man, daß diese durchweg größer werden, wenn man von Elementen niederer zu solchen höherer Ordnungszahl übergeht.

Bei den Elementen der I. Nebengruppe können solche Regelmäßigkeiten nicht bestehen, da Cu, Ag und Au in unterschiedlichen Wertigkeitsstufen vorliegen. Ganz abgesehen von dem sehr unterschiedlichen Verhalten von Cu^{II}, Ag^{I} und Au^{III} in wäßrigen Lösungen ist auch ein Vergleich der $S_{M(DTC)}$-Werte nur dann ohne weiteres möglich, wenn die Zahl der Liganden in den zu vergleichenden Komplexen gleich ist. Die große Stabilität der Ag-Cl-Komplexe[53] ist als Ursache dafür anzunehmen, daß die Extraktion des AgDDTC schon aus < 4 n salzsaurer Lösung unvollständig ist.

Bei den DDTC-Komplexen von Zn, Cd und Hg erstreckt sich der Extraktionsbereich mit zunehmender Ordnungszahl weiter ins saure Gebiet hinein. Man kann daraus folgern, daß die *V.S*-Werte in der Reihenfolge Zn, Cd, Hg zunehmen. Die aus entsprechenden Messungen für die *V.S*-Werte von Zn und Cd[14] erhaltenen Zahlen bestätigen dies. Auch die vom Zn zum Hg zunehmende Stabilität der Chlorokomplexe[53] kann die Reihenfolge der Grenzen vollständiger und teilweiser Extrahierbarkeit beim Arbeiten mit salzsauren Lösungen nicht ändern.

Den Verhältnissen bei den Elementen der II. Nebengruppe völlig analog liegen die Dinge bei den Elementen der III. Nebengruppe Ga, In, Tl, wobei das Tl^{I} verständlicherweise abweichendes Verhalten zeigt. Der *V.S*-Wert des TlDDTC ist offensichtlich nicht sehr groß.

In der V. Nebengruppe sind die Unterschiede in den *V.S*-Werten der DDTC-Verbindungen nicht so offensichtlich wie in den bisher behandelten Gruppen, doch sind Hinweise dafür vorhanden, daß diese Werte in der Reihenfolge As, Sb, Bi zunehmen. Daß hier in salzsauren Lösungen

die Grenzen der Extraktionsbereiche in der Reihenfolge As, Sb, Bi zunehmend zu niederen HCl-Konzentrationen hin verschoben werden, läßt sich durch die beträchtliche Zunahme der Stabilitätskonstanten der entsprechenden Chlorokomplexe in dieser Reihenfolge erklären[53].

Da mit abnehmender H-Ionenkonzentration die $[DTC^-]_w$ zunimmt, um schließlich gegen einen Grenzwert zu gehen (siehe Abb. 2 Kurve *A*), kann das Ende eines Extraktionsbereichs nach dieser Seite hin nur durch Abnahme der $[M^{n+}]_w$ verursacht werden. Sieht man von der Möglichkeit ab, daß wenig dissoziierte Verbindungen gebildet werden können, die Anionen der zugesetzten Puffersubstanzen enthalten, so gewinnen offensichtlich die Löslichkeitsprodukte der Hydroxyde bzw. die Stabilitätskonstanten der Hydroxokomplexe entscheidenden Einfluß auf die Lage derjenigen Bereiche, in denen die extrahierten Anteile eines Elementes abnehmen. Das zeigt sich z. B. darin, daß diejenigen Ionen, bei denen die zugehörigen Oxyde als typisch „säurebildend" anzusehen sind, schon bei relativ niedriger OH-Ionenkonzentration nicht mehr als DTC-Verbindungen extrahiert werden können. Das gilt z. B. für As^{III}, V^{V}, Se^{IV}, Mo^{VI} und, wenn auch etwas abgeschwächt, für Sb^{III}, Te^{IV}, U^{VI}. Andererseits können Ionen, deren Hydroxyd genügend stark dissoziiert ist, selbst dann noch aus stärker alkalischen Lösungen extrahiert werden, wenn der *V.S*-Wert ihrer DTC-Verbindung nicht sehr groß ist. Ein Beispiel dafür ist Tl^{I}, das wohl bei p_H 12, nicht aber aus Lösungen, die stärker sauer als $p_H \sim 1$ sind, als TlDDTC extrahiert werden kann.

Weitere Ähnlichkeiten findet man beim Verhalten der DDTC-Verbindungen von Nb, Mo, W und U. Die Verteilungskoeffizienten der DDTC-Verbindungen dieser Elemente bei Anwendung von CCl_4 als Lösungsmittel sind so gering, daß es notwendig ist, andere Lösungsmittel zu verwenden, sofern diese Verbindungen extrahiert werden sollen. Als Grund hierfür darf man wohl annehmen, daß die DDTC-Verbindungen dieser Elemente sich von sauerstoffhaltigen-yl-Ionen ableiten. Für das Mo und U ist es ziemlich sicher, daß sich die DDTC-Komplexe von solchen Oxo-Ionen ableiten[39] und auch für das N.N′-tetramethylen-DTC des Nb ist eine solche Zusammensetzung diskutiert worden[40].

Welche Anwendungsmöglichkeiten für die praktische Analyse sich aus den in Abb. 1 zusammengestellten Versuchsergebnissen voraussehen lassen, soll nur mit wenigen Bemerkungen angedeutet werden.

Ein Teil derjenigen Elemente, welche für das Auge gefärbte DDTC-Verbindungen bilden, lassen sich aus stärker sauren Lösungen nicht mehr extrahieren. Es sind dies Fe, Mn, Co, Ni, U, V, Au. Die photometrische Cu-Bestimmung über das $Cu(DDTC)_2$ wird also, wenn z. B. in 10 n schwefelsaurer Lösung gearbeitet wird, nur noch durch Pd^{II}, Pt^{II}, Tl^{III}, As^{III}, Sb^{III}, Bi^{III}, Te^{IV}, Se^{IV}, Mo^{VI} und große Mengen Ag gestört. Durch Oxydation oder Reduktion läßt sich ein Teil dieser Störungen

ausschalten. Arbeitet man mit 7 n salzsauren Lösungen, so würden von denjenigen Elementen, deren DTC-Verbindungen bei 436 nm, dem Absorptionsmaximum der Cu-Verbindung, eine merkliche Extinktion besitzen, nur noch Tl^{III}, As^{III}, Se^{IV}, Pd^{II} und Pt^{II} in merklichem Umfang mit extrahiert werden. Diese Störungen können teils durch Überführung dieser Elemente in andere Wertigkeitsstufen (Tl^{I}, As^{V}, Pt^{IV}), teils durch Rückextrahieren des Extraktes mit wäßrigen alkalischen Lösungen (As^{III}, Se^{IV}) beseitigt werden, so daß als einziges störendes Element Pd^{II} verbleibt.

Die Abtrennung des Thalliums läßt sich spezifisch gestalten, wenn man es zunächst in Tl^{I} überführt und nun aus 1 n oder stärker salz- oder schwefelsaurer Lösung alle Elemente, deren DDTC-Verbindungen aus solchen Lösungen extrahiert werden können, beseitigt. Oxydiert man dann Tl^{I} zu Tl^{III}, so kann dieses nunmehr aus mineralsaurer Lösung extrahiert werden, ohne daß es dabei von irgendeinem anderen Element begleitet wird.

Ein Verfahren zur Abtrennung der Gruppe As, Sb, Sn, das auf dem unterschiedlichen Verhalten dieser Elemente in den Wertigkeitsstufen III bzw. II einerseits und V bzw. IV andererseits beruht, wurde bereits beschrieben[37,60].

Auch in anderen Fällen sind Trennungen mit Diäthylammonium-diäthyl-DTC durchgeführt worden[21,29,35,36,38,42,43,54–56,59,60].

Angaben zu den einzelnen Elementen

Nachstehend sollen die von uns untersuchten Elemente in der gleichen Reihenfolge und Nummerierung wie in Abb. 1 und unter „Reagentien 2" besprochen werden. Neben dem Namen des Elementes ist in römischen Zahlen die Wertigkeitsstufe angegeben, in der es in wäßriger Lösung eingesetzt worden ist. Die Wertigkeit der Elemente in ihren DDTC-Verbindungen stimmt meist, jedoch nicht immer mit dieser Wertigkeit überein[7]. Unter „Bestimmung" wird das Verfahren angegeben, das zur Bestimmung des in die CCl_4-Phase übergegangenen Anteils verwandt wurde. Falls es dabei notwendig war, von einer wäßrigen Lösung des betreffenden Elements auszugehen, wurde der Extrakt nach einem der auf S. 3 unter „Versuchsdurchführung" genannten Verfahren aufgearbeitet. Unter „Literatur" sind die Bedingungen angegeben, für die von anderen Autoren Angaben über das Verhalten des betreffenden Elementes gemacht worden sind. Die von den verschiedenen Autoren verwendeten Extraktionslösungen sind: 1. 30 g Diäthylammonium-diäthyl-DTC in 1 l $CHCl_3$[56]; 2. 16 g DADDTC in 1 l CCl_4[34]; 3. 10 g DADDTC in 1 l $CHCl_3$[17,20,37,55,59,60]; 4. 10 g oder 2 g DADDTC in 1 l $CHCl_3$[36]; 5. 7 g DADDTC in 1 l $CHCl_3$[1,21,29,42,43,54]; 6. 5 g DADDTC in 1 l $CHCl_3$[2,35]; 7. 1 g DADDTC in 1 l $CHCl_3$[38]. Trennungsmöglichkeiten,

auf die in diesen Arbeiten hingewiesen worden ist, sind im Interesse gebotener Kürze nicht erwähnt. Soweit es erforderlich schien, auf irgendwelche Besonderheiten hinzuweisen, sind entsprechende „Bemerkungen" angefügt.

I. Gruppe

1. Kupfer (II)

Bestimmung. Messung der Extinktion des CCl_4-Extraktes bei 436 nm.

Literatur. Quantitative Extraktion ist möglich aus Lösungen folgender Zusammensetzung: a) salzsauer: 1 n[21], 4—6 n[55], 5,3 n[42]; b) schwefelsauer: 4 n[37,60], 7 n[59], 10 n[55]; c) schwefelsauer und gleichzeitig salzsauer: 3 n und 2 n[54], 3 n und 3 n[55]; d) 3 n perchlorsauer[36]; e) 4—45 Gew.-% HF[35]; f) ~ 2,2 n salzsauer und gleichzeitig ~ 1,4 m an Oxalsäure[38]; g) p_H 7[34]; h) p_H 7,5—8 citrathaltig[1]; i) ammoniakalisch[17]; j) p_H 9,6—10,6 NH_3 und Äthylendiamintetraessigsäure enthaltend[20].

Bemerkungen. Neben der braunen Verbindung $Cu(DDTC)_2$ ist auch eine gelbe Verbindung erhältlich, in welcher Cu und DDTC im Molverhältnis 1:1 vorliegen. Diese ist in wäßrigen und organischen Lösungen schwer löslich[46]. Sie wird dem Cu-Xanthogenat analog zusammengesetzt sein. Darauf deuten weitgehende Ähnlichkeiten beider Verbindungen hin. Die gelbe 1:1-Verbindung wurde beim Arbeiten mit CCl_4 als Lösungsmittel niemals beobachtet, auch dann nicht, wenn Cu gegenüber Diäthyl-DTC in vielfachem Überschuß vorhanden war.

2. Silber (I)

Bestimmung. Mit Dithizon in der bei IWANTSCHEFF angegebenen Weise[30].

Literatur. Ag wird aus 4 n schwefelsaurer Lösung weitgehend oder quantitativ extrahiert[37].

Bemerkungen. Bei der Extraktion des Ag muß darauf geachtet werden, daß auf alle Fälle ein Reagensüberschuß vorhanden ist. Anderenfalls bildet sich eine farblose, in Wasser und einer größeren Anzahl organischer Lösungsmittel praktisch unlösliche Verbindung, in der je 6 Mole Ag 5 Mole Diäthyl-DTC enthalten sind[10].

3. Gold (III)

Bestimmung. Es wurde das $SnCl_2$-Verfahren in der bei SANDELL[47] angegebenen Ausführungsform angewandt.

Bemerkungen. Obwohl Au-DTC im sichtbaren Gebiet so stark gefärbt ist, daß es prinzipiell zur direkten photometrischen Bestimmung geeignet wäre, war es nicht möglich, den extrahierten Anteil durch Messung der Extinktion der Extrakte zu bestimmen. Die Extraktion des Au war auch bei weitgehender Variation der Versuchsbedingungen stets unvollständig, weswegen die Aufstellung einer Eichkurve nicht ohne weiteres möglich war. Die höchste Säurekonzentration, bei der noch nachweisbare Mengen an Au unter „Standardbedingungen" extrahiert wurden, war 0,1 n.

II. Gruppe

4. Zink (II)

Bestimmung. Die CCl_4-Extrakte wurden wenige Minuten mit wäßriger Na_2CO_3-Lösung (100 mg Na_2CO_3/25 ml) geschüttelt, wobei der neben dem $Zn(DDTC)_2$ im CCl_4 verbliebene Reagensüberschuß bis auf einen geringen, nicht mehr störenden Rest in die wäßrige Phase überging (siehe Abb. 2, Kurve A). Das in der organischen Phase verbliebene $Zn(DDTC)_2$ wurde durch 2 min langes Schütteln mit alkalischer Kupferlösung (0,8 g $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$, entsprechend 5 mg Cu/25 ml, wurden mit

4,0 g Na_2CO_3 und soviel NH_4Cl, daß ein zunächst ausgefallener Niederschlag eben wieder in Lösung ging, zu 1 l gelöst) in die äquivalente Menge $Cu(DDTC)_2$ übergeführt[16]. Die nach Messen der Extinktion bei 436 nm gefundene Cu-Menge wurde in die äquivalente Menge Zn umgerechnet.

Literatur. Zn wird nicht extrahiert aus Lösungen folgender Zusammensetzung: a) 5,3 n salzsauer[42]; b) 4 n schwefelsauer[37]; c) 3 n schwefelsauer und gleichzeitig 2 n[54] bzw. 3 n[55] salzsauer. Teilweise Extraktion aus 1,5 n salzsaurer Lösung[42]; Quantitative Extraktion bei p_H 7,5—8 aus citrathaltiger Lösung[1].

Bemerkungen. Der von unseren Ergebnissen abweichende Befund über das Verhalten des Zn in 1,5 n salzsaurer Lösung[42] folgt aus der Verschiedenheit der verwendeten Extraktionslösungen.

5. Cadmium (III)

Bestimmung. Durch Verdrängen mit Cu[16], in analoger Weise, wie es beim Zn beschrieben ist.

Literatur. Cd wird nicht extrahiert aus Lösungen, die 3 n schwefelsauer und gleichzeitig 2 n[54] bzw. 3 n[55] salzsauer sind. Geringfügige Extraktion aus 5,3 n salzsaurer Lösung[42]. Etwa 50%ige Extraktion aus 1,5 n salzsaurer Lösung[42]. Weitgehende, vielleicht quantitative Extraktion aus 4 n schwefelsaurer Lösung[37]. Quantitative Extraktion bei p_H 7,5—8 aus citrathaltiger Lösung[1].

Bemerkungen. Die von unseren Ergebnissen abweichenden Befunde über das Verhalten des Cd in 5,3 n salzsaurer[42] und 4 n schwefelsaurer[37] Lösung folgten aus der Verschiedenheit der verwendeten Extraktionslösungen.

6. Quecksilber (II)

Bestimmung. Das extrahierte Hg wurde in salpetersaure wäßrige Lösung übergeführt. Diese Lösung wurde mit Na_2CO_3 alkalisch gemacht und mit einer Lösung von $Cu(DDTC)_2$ in CCl_4 5 min lang geschüttelt. Dabei werden äquivalente Mengen Cu und Hg ausgetauscht[16,23,57,58]. Aus der Abnahme der bei 436 nm gemessenen Cu-Extinktion ergab sich die Hg-Menge.

Literatur. Quantitative Extraktion ist möglich aus Lösungen folgender Zusammensetzung: a) 4 n schwefelsauer[37]; b) 3 n schwefelsauer und gleichzeitig 2 n salzsauer[54]; c) ~ 2,2 n salzsauer und gleichzeitig ~ 1,4 m an Oxalsäure[38]; d) p_H 7,5—8 citrathaltig[1].

III. Gruppe

7. Gallium (III)

Bestimmung. Flammenphotometrisch unter Verwendung 0,5 n salzsaurer, 80 Vol-% Aceton enthaltender Lösungen nach der von Bode u. Fabian[9] angegebenen Arbeitsvorschrift.

8. Indium (III)

Bestimmung. Teilweise durch Verdrängen des In mit Cu[16] in analoger Weise wie es beim Zn beschrieben ist, teilweise flammenphotometrisch[9] in analoger Weise wie beim Ga.

Literatur. In läßt sich aus 1,5 n salzsaurer Lösung extrahieren, nicht jedoch aus 5,3 n salzsaurer Lösung[42]. Weitgehende oder quantitative Extraktion aus 4 n schwefelsaurer Lösung[37].

9. Thallium (I) und (III)

Bestimmung. Sowohl bei Tl^{I} als auch bei Tl^{III} durch Verdrängen mit Cu[16] in analoger Weise wie es beim Zn beschrieben ist.

Literatur. Aus Lösungen, die > 1,5 n salzsauer sind, wird Tl nicht extrahiert, Angaben über die Wertigkeit fehlen, offensichtlich handelt es sich um Tl^{I}[42].

Bemerkungen. Im Falle der Bestimmung von Tl^{I} besitzt das angewandte Verfahren einen ungünstigen Umrechnungsfaktor (200 μg Tl^{I} sind etwa 30 μg Cu^{II} äquivalent). Bei den Versuchen mit Tl^{I} wurden deshalb je 400 μg Tl eingesetzt.

IV. Gruppe

Germanium

Literatur. Ge wird aus 5,3 n salzsaurer Lösung extrahiert, aus 1,5 n salzsaurer nicht[42]. Ge bildet mit DDTC einen Komplex, wird aber durch Oxalsäure maskiert[43]. Ge wird nicht extrahiert aus Lösungen folgender Zusammensetzung: a) 4 n schwefelsauer[37]; b) ~ 2,2 n salzsauer gleichzeitig ~ 1,4 m an Oxalsäure[38].

10. Zinn (II) und (IV)

Bestimmung. Das extrahierte Sn wurde nach Zerstörung des Sn-DDTC in wäßrige schwefelsaure Lösung übergeführt und diese mit Wasser und/oder Schwefelsäure und 0,1 ml 80%iger Thioglykolsäurelösung auf etwa 45 ml verdünnt. Dann wurden 2 ml einer Dithiollösung, welche die erforderliche Menge an Dispersionsmittel enthielt (0,14 g Dithiol, 0,35 ml 80%ige Thioglykolsäure, 1,6 g Texapon K 12 (Dehydag, Düsseldorf) in 100 ml 0,14 n Natronlauge) zugegeben und auf 50 ml aufgefüllt. Extinktionsmessung bei 530 nm[48], siehe auch [15].

Literatur. Sn^{II} wird quantitativ aus 1—10 n schwefelsaurer Lösung extrahiert[60]. Phosphorsäure maskiert Sn^{II}? wenn in neutralen oder schwach sauren Lösungen gearbeitet wird; ist die Lösung 4 n schwefelsauer, so stören 0,25 g H_3PO_4 je 50 ml nicht mehr[37]. Sn^{IV} bildet in 4 n schwefelsaurer Lösung keinen DDTC-Komplex, doch besteht die Tendenz, daß kleine Anteile extrahiert werden, wohl infolge teilweiser Reduktion zu Sn^{II}. Dies läßt sich durch Zugeben von wenig H_2O_2 verhindern[60]. Beim Arbeiten mit kleinen Sn-Mengen und 4 n schwefelsauren Lösungen ist ein Zusatz von H_2O_2 nicht erforderlich, um ein teilweises Übergehen von Sn^{IV} zu verhindern[37]. Sn^{IV} wird aus 5,3 n salzsaurer Lösung nicht, aus 1,5 n salzsaurer Lösung teilweise extrahiert[42]. Aus 1 n salzsaurer Lösung wird Sn^{IV} nicht extrahiert[21].

Bemerkungen. Um bei den Versuchen Oxydation des Sn^{II} zu vermeiden, wurde vor jeder Extraktion zur wäßrigen Sn^{II}-Lösung 0,1 ml 80%ige Thioglykolsäurelösung gegeben. Komplexe zwischen Sn und Thioglykolsäure sind bekannt. Unsere Ergebnisse dürfen also nicht ohne weiteres auf thioglykolsäurefreie Lösungen übertragen werden. Bei Versuchen ohne Thioglykolsäure wurden auch bei p_H-Werten zwischen 1 und 5 merkliche Sn-Mengen (bis zu 50% der eingesetzten Menge) extrahiert. Diese Extrakte waren mehr oder weniger gelb gefärbt entsprechend der Färbung von CCl_4-Extrakten, die beim Arbeiten mit Sn^{IV}-Lösungen erhalten worden waren. Danach ist anzunehmen, daß hier nicht Sn^{II}- sondern Sn^{IV}-DDTC extrahiert wurde. Die Größe der bei den einzelnen Versuchen oxydierten Anteile wird mehr oder weniger zufällig sein, weswegen Einzelergebnisse nicht mitgeteilt werden. — Bei den unter „Standardbedingungen" mit Sn^{IV} durchgeführten Versuchen war die Extraktion des Sn in allen Fällen unvollständig (siehe Abb. 1). Mit steigender Reagenskonzentration wurde die Extraktion zunehmend vollständiger, erreichte jedoch auch wenn mit einer Extraktionslösung gearbeitet wurde, die 0,4% Reagens enthielt, noch nicht 100%. Der Unterschied zwischen den mit salzsauren und den mit schwefelsauren Lösungen erhaltenen Ergebnissen ist bemerkenswert. Während bei Extraktionen aus schwefelsauren Lösungen der extrahierte Anteil mit zunehmender Säurenormalität abnimmt, so daß bei > 3 n schwefelsauren Lösungen kein Sn im Extrakt mehr nachgewiesen wurde, wird der aus salzsauren Lösungen extrahierte Anteil mit zunehmender Säurenormalität zunächst größer, um dann

erst > 5 n wieder abzunehmen. Dies Verhalten steht im Gegensatz zum Verhalten fast aller anderen Elemente, kann aber leicht erklärt werden. Die beim Arbeiten mit stärker salzsauren Lösungen erhaltenen CCl_4-Extrakte waren praktisch farblos, während solche Extrakte, die bei p_H 2—6 erhalten waren und die, wie die späteren Bestimmungen ergaben, etwa die gleichen Sn-Mengen enthielten, gelb gefärbt waren. Da, wie erwähnt, das Sn^{II}-DDTC praktisch farblos, das Sn^{IV}-DDTC gelb ist, darf man schließen, daß in salzsauren Lösungen eine mehr oder weniger weitgehende Reduktion des Sn^{IV} zu Sn^{II} stattfindet, wohingegen diese Reaktion in schwefelsauren Lösungen nicht, oder doch nur in wesentlich geringerem Umfange verläuft. Siehe auch [37,60].

11. Blei (II)

Bestimmung. Durch Verdrängen mit Cu[16,51], in analoger Weise, wie es beim Zn beschrieben ist.

Literatur. Quantitative Extraktion ist möglich aus Lösungen folgender Zusammensetzung: a) 6 n schwefelsauer (bei höherer Konzentration unvollständig)[1]; b) perchlorsauer (4 n?)[37]; c) 1,5—2 n salzsauer[42]; d) ~ 2 n salzsauer gleichzeitig ~ 1,5 m $(NH_4)_2SO_4$ und ~ 2 m NH_4Cl[2]; e) p_H 3—4 Ammoniumcitratpuffer[29]; f) p_H 7[34]; g) p_H 7,5—8 citrathaltig[1]. Aus 10 n schwefelsaurer Lösung werden ~85% des Pb extrahiert[55]. Keine Extraktion wird beobachtet bei Lösungen folgender Zusammensetzung: a) salzsauer: 6 n[56], 5,3—6 n[42]; b) 3 n schwefelsauer und gleichzeitig 2 n[54] bzw. 3 n[55] salzsauer. $Pb(DDTC)_2$, das in einem Pentanol-Toluol-Gemisch gelöst ist, wird beim Schütteln mit 2 n Salzsäure quantitativ zersetzt[26].

V. Gruppe

12. Arsen (III)

Bestimmung. Nach dem Molybdänblauverfahren in der von Hahn[28] angegebenen Ausführungsform.

Literatur. As^V wird unter keinen Umständen als DDTC-Verbindung extrahiert[54,60]. Die Extraktion von As^{III} ist quantitativ aus Lösungen folgender Zusammensetzung: a) 1—10 n schwefelsauer[54,60]; b) 4—6 n salzsauer[55]; c) 4 n schwefelsauer, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Thioglykolsäure, KJ und Ascorbinsäure, die zur Reduktion des As^V zu As^{III} verwendet werden[60]; d) ~ 2 n salzsauer gleichzeitig bis 1,4 m an Oxalsäure[38,43]; e) 4 n schwefelsauer[37]; f) 4—45 Gew.-% HF[35].

Bemerkungen. Das unterschiedliche Verhalten von As^{III} und As^V ist wiederholt zur selektiven Abtrennung von As genutzt worden (siehe Lit.). Bei Betrachtung der Angaben für salzsaure Lösungen in Abb. 1 fällt auf, daß die extrahierten As-Mengen oberhalb ~ 8 n wieder zunehmen. Dies ungewöhnliche Verhalten kommt durch Überlagerung zweier voneinander unabhängiger Effekte zustande. Während mit zunehmender Säurekonzentration immer weniger $As(DDTC)_3$ extrahiert wird, geht in zunehmendem Maß As^{III}-Chlorid in das CCl_4, wie die Untersuchungen von Fischer u. Harre[25] gezeigt haben.

13. Antimon (III)

Bestimmung. Durch Verdrängen mit Cu[8,16] in analoger Weise, wie es beim Zn beschrieben ist, jedoch mit der Abwandlung, daß zur Abtrennung überschüssigen Reagenses $NaHCO_3$-Lösung (p_H ~ 8,5) verwendet wurde, bei höheren p_H-Werten würde $Sb(DDTC)_3$ teilweise zerlegt werden, was zu Minusfehlern führen würde.

Literatur. Sb^V wird unter keinen Umständen als DDTC-Verbindung extrahiert[42,60], doch besteht die Tendenz, daß kleine Anteile extrahiert werden, wohl infolge teilweiser Reduktion zu Sb^{III}. Dies läßt sich durch Zugabe von wenig H_2O_2 verhindern[60]. Sb^{III} wird quantitativ aus 1—10 n schwefelsaurer Lösung extrahiert[60],

weitgehend oder vollständig aus 4 n schwefelsaurer Lösung[37]. Quantitativ extrahiert wird Sb aus 4 n schwefelsaurer Lösung, die gleichzeitig Thioglykolsäure, KJ und Ascorbinsäure enthält, welche zur Reduktion von Sb^V zugesetzt werden[60].

Bemerkungen. Das unterschiedliche Verhalten von Sb^{III} und Sb^V ist zur selektiven Abtrennung von Sb genutzt worden (siehe Lit.).

14. Wismut (III)

Bestimmung. Messung der Extinktion des CCl_4-Extraktes bei 420 nm.

Literatur. Quantitative Extraktion ist möglich aus Lösungen folgender Zusammensetzung: a) schwefelsauer: 4 n [37,60], 7 n[59], 10 n[55]; b) salzsauer: 4—6 n[55], 6 n[56] 5,3—6 n[42]; c) 3 n schwefelsauer und gleichzeitig 2 n[54] bzw. 3 n[55] salzsauer; d) ~ 2,2 n salzsauer und gleichzeitig ~ 1,4 m an Oxalsäure[38]; e) 3 n perchlorsauer[36]; f) p_H 3 bis 4 ammoniumcitrathaltig[29]; g) p_H 7,5—8 citrathaltig[1]. Bi wird zum größten Teil aus perchlorsäure-, flußsäure- und ammoniumjodidhaltiger Lösung extrahiert[35].

15. Vanadium (V)

Bestimmung. Messung der Extinktion des CCl_4-Extraktes bei 440 nm.

Literatur. V wird aus 4 n schwefelsaurer Lösung nicht extrahiert[37], ebenso keine Extraktion aus 1,5 n oder 5,3 n salzsaurer Lösung[42]. Während Diäthylammoniumdiäthyl-DTC bislang zur Extraktion des V nicht verwendet zu sein scheint, ist das Na-DDTC verschiedentlich angewandt worden. Quantitative Extraktion des V mit Na-DDTC als Reagens ist möglich bei p_H 2—3[19,24] bzw. bei p_H ~ 1—7[32]. Nach Bock und Gorbach[4] treten in der Verteilungskurve zwei Maxima (p_H 4 und p_H 6) auf, die von anderen nicht bemerkt worden sind. Ursache für das Auftreten dieser Maxima kann sein, daß die Bildung des V-DDTC längere Zeit erfordert, als es bei anderen Elementen der Fall ist. Dies wurde auch bei früheren Untersuchungen bemerkt[13]. Unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten für die Bildung des V-DDTC zusammen mit unterschiedlicher Zersetzungsgeschwindigkeit des Reagenses bei verschiedenen p_H-Werten könnten einen solchen Kurvenverlauf bedingt haben.

16. Niob (V)

Bestimmung. Mit H_2O_2 in schwefelsaurer Lösung[49].

Bemerkungen. Wegen der relativ geringen Empfindlichkeit der Bestimmungsmethode wurden bei allen Versuchen 400 μg Nb eingesetzt. Bei Verwendung der „Standardextraktionslösung" wurden in allen Fällen $< 6\%$ des eingesetzten Nb extrahiert. Die mit einer 0,4%igen Reagenslösung in $CHCl_3$ extrahierten Mengen betrugen im Bereich p_H 3,5 bis 2 n salzsauer 30—40%. Die Bildung des Nb-DDTC verläuft langsamer als bei fast allen anderen Elementen. Ester scheinen als Lösungsmittel besser geeignet zu sein als chlorierte Kohlenwasserstoffe.

VI. Gruppe

17. Selen (IV)

Bestimmung. Nach Fällung als Cu_2Se wurden Cu und Se gemeinsam als DDTC-Verbindungen extrahiert und die Extinktion bei 436 nm gemessen[11].

Literatur. Weitgehende oder quantitative Extraktion aus 4 n schwefelsaurer Lösung[37].

Bemerkungen. Wahrscheinlich wird ein Gemisch von $Se(DDTC)_4$ und Se(DDTC) extrahiert.

18. Tellur (IV)

Bestimmung. Messung der Extinktion des CCl_4-Extraktes bei 428 nm.

Literatur. Weitgehende oder quantitative Extraktion aus 4 n schwefelsaurer Lösung[37].

Bemerkungen. Die Extinktion der gelben Lösungen von $Te(DDTC)_4$ nimmt beim Stehen langsam ab, besonders bei Belichtung. Es ist dies auf allmähliche Umsetzung des $Te(DDTC)_4$ zu $Te(DDTC)_2$ unter gleichzeitiger Bildung von Tetraäthylthiuramdisulfid zurückzuführen. Werden die Extinktionsmessungen unmittelbar nach der Extraktion vorgenommen, so spielt dieser Effekt keine Rolle.

19. Chrom (III) und (VI)

Bestimmung. Als Chromat, nach Oxydation mit H_2O_2 in alkalischer Lösung[47].

Literatur. Cr^{III} wird weder aus 1,5 n noch aus 5,3 n salzsaurer Lösung extrahiert[42]. Cr^{VI} wird sowohl aus 4 n schwefelsaurer[37], als auch aus 5,3 n salzsaurer Lösung extrahiert[42].

Bemerkungen. Beim Arbeiten mit Cr^{III}-Lösungen wurde keine Andeutung für eine Extraktion des Cr als Cr^{III}-DDTC gefunden, auch wenn Extraktionslösungen höherer Reagenskonzentration verwendet wurden. Hier war sowohl mit Lösungen des grünen Cr^{III}-Chlorids als auch mit violetten Lösungen des Cr^{III}-Alauns gearbeitet worden. Dithiocarbamidate des Cr^{III} sind durchaus beständig, bilden sich aber nur bei Abwesenheit von Wasser[39]. Während Cr^{VI} bei Verwendung der „Standardextraktionslösung" unter allen Bedingungen nur unvollständig extrahiert wurde, stieg der extrahierte Anteil mit zunehmender Reagenskonzentration an. So wurde bei p_H 5 mit 0,25%iger Reagenslösung in CCl_4 Cr^{VI} quantitativ extrahiert. Dieser Befund steht in Einklang mit den Ergebnissen von Lacoste u. a.[33]. die zur quantitativen Extraktion von Cr^{VI} sehr viel größere Mengen an NaDDTC benötigten als zur Extraktion anderer Elemente z. B. Bi oder Ni. Es steht im Gegensatz zum Verhalten der meisten anderen Elemente, daß der Anteil des extrahierten Cr in schwefelsauren Lösungen mit steigender Normalität rascher abnimmt, als in salzsauren Lösungen.

20. Molybdän (VI)

Bestimmung. Mit KSCN und $SnCl_2$ in der von Sandell[47] angegebenen Ausführungsweise.

Literatur. Unvollständige Extraktion aus 4 n schwefelsaurer Lösung[37]. Mo^{VI} wird sowohl aus 1,5 n als auch aus 5,3 n salzsaurer Lösung extrahiert[42].

Bemerkungen. Beim Extrahieren mit CCl_4 wurden unter allen Bedingungen nur Anteile des angewandten Mo wiedergefunden. Besser geeignet war ein Gemisch aus 4 Teilen CCl_4 und 1 Teil Amylalkohol. Die in Abb. 1 dargestellten Ergebnisse sind mit einer 0,04%igen Reagenslösung in diesem Lösungsmittelgemisch ohne Zusatz von Hydrazinsulfat erhalten. Setzt man bei der Extraktion keinerlei Reduktionsmittel zu, so bekommt man gelb gefärbte Extrakte, werden die Molybdatlösungen hingegen vor der Extraktion mit Hydrazinsulfat reduziert, so erhält man ein intensiv rot-violett gefärbtes Produkt, das sich allerdings in CCl_4 und im CCl_4-Amylalkohol-Gemisch nur teilweise löst. Mo soll hier 5wertig vorliegen[39].

21. Wolfram (VI)

Bestimmung. Mit KSCN und $SnCl_2$ in der von Sandell[47] angegebenen Ausführungsform.

Literatur. W wird aus 5,3 n salzsaurer Lösung extrahiert[42]. Aus 4 n schwefelsaurer Lösung werden nennenswerte Anteile nicht extrahiert[37]. Wenn relativ große Mengen an Na-DDTC verwendet werden, lassen sich von 200 µg W etwa 80—85% mit Essigester extrahieren[18].

Bemerkungen. Bei Verwendung der „Standardextraktionslösung" konnte in keinem Fall W im Extrakt nachgewiesen werden. Mit 0,04%iger Reagenslösung in $CHCl_3$ wurden wenige Prozente des eingesetzten W extrahiert. Der extrahierte

Anteil nahm mit steigender Reagenskonzentration zu. So wurden aus 0,1 n salzsaurer Lösung mit 0,4%iger Reagenslösung in $CHCl_3$ etwa 70% extrahiert. Die Extrakte sind für das Auge nicht gefärbt.

22. Uran (VI)

Bestimmung. Mit 8-Hydroxychinolin in der von Eberle u. Lerner[22] angegebenen Arbeitsweise.

Literatur. U wird weder aus 1,5 n oder 5,3 n salzsaurer[42] noch aus 4 n schwefelsaurer[37] Lösung extrahiert.

Bemerkungen. Bei Verwendung der „Standardextraktionslösung" wurde U in keinem Fall extrahiert. Bei den Versuchen, deren Ergebnisse in Abb. 1 wiedergegeben sind, wurde eine 0,04%ige Reagenslösung in $CHCl_3$ verwendet. Auch andere Lösungsmittel sind geeignet[7].

VII. Gruppe

23. Mangan (II)

Bestimmung. Messung der Extinktion des CCl_4-Extraktes bei 505 nm.

Literatur. Keine Extraktion aus 1,5 oder 5,3 n salzsaurer[42], 4 n schwefelsaurer[37] oder 3 n schwefel- und gleichzeitig 2 n[54] bzw. 3 n salzsaurer[55] Lösung. Quantitative Extraktion bei p_H 4,6 und aus schwach ammoniakalischer, citrat- und tartrathaltiger Lösung[59].

VIII. Gruppe

24. Eisen (II) und (III)

Bestimmung. Messung der Extinktion des CCl_4-Extraktes bei 515 nm.

Literatur. Fe^{III} wird quantitativ extrahiert bei p_H 4,6[59]. Teilweise wird Fe^{III} extrahiert aus Lösungen folgender Zusammensetzung: a) 5,3 n salzsauer[42]; b) 4 n schwefelsauer[37,60]; c) 3 n schwefelsauer und gleichzeitig 2 n[54] bzw. 3 n[55] salzsauer; d) p_H 7,5—8 citrathaltig[1]. Keine Extraktion von Fe^{III} findet statt aus Lösungen, die 4—45 Gew.-% HF enthalten[35]. Aus mineralsauren Lösungen wird Fe nicht extrahiert, wenn vorher zu Fe^{II} reduziert worden ist[37,42,54,60]. Hierzu ist z. B. Thioglykolsäure geeignet[37].

25. Kobalt (II)

Bestimmung. Messung der Extinktion des CCl_4-Extraktes bei 650 nm.

Literatur. Quantitative Extraktion bei p_H 4,6[59] und bei p_H 7,5—8 aus citrathaltiger Lösung[1]. Keine Extraktion aus 4 n Schwefelsäure[37].

26. Nickel (II)

Bestimmung. Messung der Extraktion des CCl_4-Extraktes bei 433 nm.

Literatur. Quantitative Extraktion bei p_H 4,6[59] und bei p_H 7,5—8 aus citrathaltiger Lösung[1]. Keine Extraktion aus 4 n Schwefelsäure[37] oder aus Lösungen, die 3 n schwefelsauer und gleichzeitig 2 n salzsauer sind[54].

27. Ruthenium (III)

Bestimmung. Mit Thioharnstoff in der bei Sandell[47] angegebenen Arbeitsweise.

Literatur. Keine Extraktion aus 4 n salzsaurer Lösung mit Na-diäthyl-DTC als Reagens und Benzol[44] oder $CHCl_3$[61] als Lösungsmittel.

Bemerkungen. In den Extrakten, die beim Arbeiten mit 0,1—10 n salz- oder schwefelsauren Lösungen oder von p_H 1—10 erhalten waren, war Ru in keinem Fall nachzuweisen.

28. Rhodium (III)

Bestimmung. Mit $SnCl_2$ in der bei SANDELL[47] angegebenen Arbeitsweise.

Literatur. Siehe Ru.

Bemerkungen. Keine Extraktion unter den bei Ru angegebenen Bedingungen.

29. Palladium (II)

Bestimmung. Messung der Extinktion des CCl_4-Extraktes bei 348 nm. Falls die Extraktion nicht bei $p_H > 8$ ausgeführt worden war, wurde ein im CCl_4 unter Umständen noch vorhandener Reagensüberschuß durch Waschen des Extraktes mit wäßriger Na_2CO_3-Lösung vorher beseitigt.

Literatur. Bei Verwendung von Na-diäthyl-DTC als Reagens läßt sich Pd aus etwa 6 n salzsaurer Lösung extrahieren[44] ebenso aus 4 n salzsaurer Lösung bei Anwesenheit von KJ[61], das zugesetzt wurde, um Pt^{IV} zu Pt^{II} zu reduzieren.

Bemerkungen. Es ist auffallend, daß Pd^{II} und Pt^{II} noch aus 10 n salzsaurer Lösung quantitativ extrahiert werden. Bei der raschen Zersetzung des Reagens in derart stark salzsaurer Lösung kann man kaum annehmen, daß nach einer Schütteldauer von 5 min der im Augenblick der Phasentrennung vorhandene Reagensüberschuß noch so groß ist, daß er der zur vollständigen Extraktion erforderlichen Gleichgewichtskonzentration entspricht. Man ist deshalb versucht anzunehmen, daß die in den ersten Augenblicken des Schüttelns gebildeten Pd^{II}- und Pt^{II}-Komplexe auch dann nicht wieder zerfallen, wenn die Verhältnisse, die zur Bildung Voraussetzung sind, nicht mehr vorliegen. Daß solche Reaktionshemmungen gerade bei den Komplexen der Pt-Metalle vorkommen, ist bekannt[3] und läßt sich auch aus dem Verhalten der DDTC-Komplexe der Pt-Metalle und des den Pt-Metallen in komplexchemischer Hinsicht ähnlichen Co gegenüber KCN schließen[7,45].

30. Osmium (IV)

Bestimmung. Messung der Extinktion des CCl_4-Extraktes bei 420 nm. Zur Herstellung der Eichkurve wurden wechselnde Mengen Os in $NaHCO_3$-Lösung mit überschüssigem Reagens versetzt. Nach 12stündigem Stehen wurde extrahiert[7].

Bemerkungen. Bei einer Schütteldauer von 5 min wurden aus Lösungen von p_H 4,6—9, 30—50% des eingesetzten Os extrahiert. Aus Lösungen, die stärker sauer waren als p_H 2, wurden keine erkennbaren Os-Mengen extrahiert.

31. Iridium (IV)

Bestimmung. Es wurde nur qualitativ mit Schwefelsäure und Salpetersäure[47] geprüft.

Literatur. Siehe Ru.

Bemerkungen. Keine Extraktion unter den beim Ru angegebenen Bedingungen.

32. Platin (II) und (IV)

Bestimmung. Mit $SnCl_2$ in der bei SANDELL[47] beschriebenen Arbeitsweise.

Literatur. Mit Benzol aus etwa 6 n salzsaurer Lösung und Na-diäthyl-DTC als Reagens extrahierbar, wenn Pt mit Sn^{II} reduziert wurde[44]. Aus etwa 4 n salzsaurer Lösung mit $CHCl_3$ und Na-diäthyl-DTC als Reagens extrahierbar, wenn Pt^{IV} mit KJ zu Pt^{II} reduziert wurde[61].

Bemerkungen. Pt^{IV} läßt sich weder aus salz- noch aus schwefelsaurer Lösung extrahieren. Aus etwa neutralen und aus alkalischen Lösungen werden geringe Anteile extrahiert, wenn Pt^{IV} eingesetzt wurde. Der extrahierte Anteil nimmt mit der Schütteldauer zu.

Zusammenfassung

Es wird das Verhalten der Elemente Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Ga, In, Tl, Sn, Pb, As, Sb, Bi, V, Nb, Se, Te, Cr, Mo, W, U, Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt bei der Extraktion mit CCl_4 (in einzelnen Fällen auch anderen Lösungsmitteln), das 0,04% (Gewicht/Volumen) Diäthylammonium-diäthyldithiocarbamidat enthält, beschrieben. Die Untersuchungen wurden in 0,1—10 n salzsauren, 0,1—10 n schwefelsauren, sowie in gepufferten Lösungen von p_H 1—12 durchgeführt. Das teilweise recht unterschiedliche Verhalten der einzelnen Elemente, sowie in einigen Fällen Unterschiede im Verhalten der verschiedenen Wertigkeitsstufen eines Elementes, läßt die Möglichkeit für eine größere Anzahl analytischer Trennungen erkennen. In einigen Fällen sind auch weitgehend störungsfreie photometrische Bestimmungen möglich.

Unsere Arbeit wurde durch Gaben der Deutschen Forschungsgemeinschaft und des Verbandes der chemischen Industrie — Fonds der Chemie — gefördert, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei.

Literatur

[1] Analytical Methods Comm.: Analyst **73**, 304 (1948). — [2] Analytical Methods Comm.: Analyst **79**, 397 (1954); vgl. diese Z. **145**, 112 (1955). — [3] Bailar, J. C.: The Chemistry of the Coordination Compounds, Reinhold Publ. Cor. New York, 1956. — [4] Bock, R., u. S. Gorbach: Mikrochemie **1958**, 593; vgl. diese Z. **169**, 146 (1959). — [5] Bode, H.: Diese Z. **142**, 414 (1954). — [6] Bode, H.: Diese Z. **143**, 182 (1954). — [7] Bode, H.: Diese Z. **144**, 165 (1955). — [8] Bode, H.: Angew. Chem. **66**, 756 (1954). — [9] Bode, H., u. H. Fabian: Diese Z. **170**, 387 (1959). — [10] Bode, H., u. I. Iwersen-Christensen: unveröffentl. Versuche. — [11] Bode, H., u. H. Mösenthin: Diese Z. **164**, 232 (1958). — [12] Bode, H., u. F. Neumann: Diese Z. **169**, 410 (1959). — [13] Bode, H., u. F. Neumann: unveröffentl. Versuche. — [14] Bode, H., u. H. Pawelzik: demnächst. — [15] Bode, H., u. G. Schaaff: Diese Z. **159**, 182 (1957/58). — [16] Bode, H., u. K. J. Tusche: Diese Z. **157**, 414 (1957). — [17] Borchardt, L. G., u. J. P. Butler: Analyt. Chemistry **29**, 414 (1957); vgl. diese Z. **159**, 446 (1957/58). — [18] Černichov, Ju. A., u. B. M. Dobkina: Zavodskaja Laborat. **15**, 1143 (1949); vgl. diese Z. **132**, 282 (1951). — [19] Černichov, Ju. A., u. B. M. Dobkina: Zavodskaja Laborat. **16**, 402 (1950). — [20] Cluley, H. J.: Analyst **79**, 561 (1954); vgl. diese Z. **148**, 39 (1955/56). — [21] Dickinson, D., u. R. Holt: Analyst **79**, 104 (1954); vgl. diese Z. **145**, 113 (1955). — [22] Eberle, A. R., u. M. W. Lerner: Analyt. Chemistry **29**, 1134 (1957); vgl. diese Z. **161**, 395 (1958). — [23] Eckert, G.: Diese Z. **155**, 23 (1957). — [24] Erdey, L., K. M. Vigh u. L. Mázor: Magyar Kémiai Folyóirat **60**, 79 (1954); vgl. diese Z. **146**, 207 (1955). — [25] Fischer, W., W. Harre, W. Freese u. K.-G. Hackstein: Angew. Chem. **66**, 165 (1954); vgl. diese Z. **144**, 142 (1955). — [26] Gage, J. C.: Analyst **80**, 789 (1955); vgl. diese Z. **153**, 295 (1956). — [27] Gleu, K., u. R. Schwab: Angew. Chem. **62**, 320 (1950); vgl. diese Z. **134**, 37 (1951/52). — [28] Hahn, F. L., u. R. Luckhaus: Diese Z. **149**, 172 (1956). — [29] Hart, H. V.: Analyst **76**, 692 (1951); vgl. diese Z. **137**, 57 (1952/53). — [30] Iwantscheff, G.: Das Dithizon, Verlag Chemie, Weinheim 1958. — [31] Jewsbury, A.: Analyst **78**, 363 (1953); vgl. diese Z. **142**, 375 (1954). — [32] Jones, G. B.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 254 (1957); vgl. diese Z. **162**, 78 (1958). — [33] Lacoste, R. J., M. H. Earing u. S. E. Wiberley: Analyt. Chemistry **23**, 871 (1951); vgl. diese Z. **136**, 295 (1952). — [34] Lockwood, H. C.: Analyst **79**, 143 (1954); vgl. diese Z. **145**,

112 (1955). — [35] Lounamaa, I.: Diese Z. **146**, 422 (1955). — [36] Lounamaa, K.: Diese Z. **150**, 7 (1956). — [37] Luke, C. L.: Analyt. Chemistry **28**, 1276 (1956); vgl. diese Z. **156**, 49 (1957). — [38] Luke, C. L., u. M. E. Campbell: Analyt. Chemistry **25**, 1588 (1953); vgl. diese Z. **144**, 159 (1955). — [39] Malatesta, L.: Gazz. chim. ital. **69**, 752 (1939). — [40] Malissa, H.: Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 726; vgl. diese Z. **169**, 149 (1959). — [41] Martin, A. E.: Analyt. Chemistry **25**, 1260 (1953); vgl. diese Z. **143**, 296 (1954). — [42] Maynes, A. D., u. W. A. E. McBryde: Analyt. Chemistry **29**, 1259 (1957); vgl. diese Z. **162**, 159 (1958). — [43] Payne, S. T.: Analyst **77**, 278 (1952); vgl. diese Z. **139**, 219 (1953). — [44] Pollard, W.: Trans. Inst. Min. Metalurgy **47**, 331 (1938); **48**, 65 (1939); Analyst **67**, 184 (1942). — [45] Přibil, R., M. Kobrová u. J. Jeník: Chem. Listy **46**, 603 (1952); **47**, 842 (1953); vgl. diese Z. **144**, 220 (1955). — [46] Regenass, W., S. Fallab u. H. Erlenmeyer: Helv. chim. Acta **38**, 1448 (1955). — [47] Sandell, E. B.: Colorimetric Determination of Traces of Metals, Intersci. Publ. Inc. New York 1944. — [48] Schaaff, G.: Diplomarbeit, T. H. Hannover 1956, S. 61. — [49] Schäfer, H., u. F. Schulte: Diese Z. **149**, 73 (1956). — [50] Šedivec, V., u. V. Vašák: Collect. czechoslov. chem. Commun. **15**, 260 (1950); vgl. diese Z. **134**, 205 (1951/52). — [51] Šedivec, V., u. V. Vašák: Chem. Listy **45**, 435 (1951); vgl. diese Z. **137**, 268 (1952/53). — [52] Šedivec, V., u. V. Vašák: Chem. Listy **46**, 607 (1952); vgl. diese Z. **141**, 145 (1954). — [53] „Stability Constants" Part II. The Chemical Society London 1958. — [54] Strafford, N., P. F. Wyatt u. F. G. Kershaw: Analyst **70**, 232 (1945). — [55] Strafford, N., P. F. Wyatt u. F. G. Kershaw: Analyst **78**, 624 (1953); vgl. diese Z. **149**, 205 (1956). — [56] Tertoolen, J. F. W., D. A. Detmar u. C. Buijze: Diese Z. **167**, 401 (1959). — [57] Vašák, V., u. V. Šedivec: Chem. Listy **45**, 437 (1951); vgl. diese Z. **137**, 224 (1952/53). — [58] Wickbold, R.: Diese Z. **152**, 259 (1956). — [59] Wyatt, P. F.: Analyst **78**, 656 (1953); vgl. diese Z. **149**, 147 (1956). — [60] Wyatt, P. F.: Analyst **80**, 368 (1955); vgl. diese Z. **150**, 303 (1956). — [61] Yoe, J. H., u. J. J. Kirkland: Analyt. Chemistry **26**, 1335 (1954); vgl. diese Z. **145**, 304 (1955). — [62] Zuman, P., u. R. Zahradnik; Z. physik. Chem. **208**, 135 (1957/58).

Prof. Dr. Helmut Bode, Hannover, Körnerstraße 6

Chemistry Department, Faculty of Science, Cairo University (Egypt, U. A. R.)

Oxidation with Manganate Solutions

I. Reduction of Manganate with Trivalent Arsenic

By

I. M. Issa, H. Khalifa and M. G. E. Allam

With 3 Figures in the Text

(Received May 2, 1959)

Potassium permanganate has been recently applied as an oxidant in alkaline solution for the quantitative determination of a number of oxidisable compounds among which may be mentioned quadrivalent tellurium, formic acid, quadrivalent selenium, monovalent thallium, bivalent lead, trivalent chromium, bivalent manganese, trivalent arsenic,

hydrogen peroxide, hydrazine, trivalent antimony, peroxides, sulphites, thiosulphate and phosphite, monovalent mercury and aldehydes[2].

Standard solutions of these compounds can be also used with varying degrees of accuracy for the determination of the permanganate content of a solution containing it.

It is the aim of this and the following investigations to find out whether manganate can be used under certain conditions as an oxidant for any of the above compounds and whether these compounds can be used for titrating manganate solutions.

The reaction between manganate and trivalent arsenic was studied by denBoef et al.[1]. Their results indicated that manganate can be determined accurately with trivalent arsenic in the presence of telluric acid but not in its absence. They further showed that As^{3+} could not be directly titrated with manganate solutions owing to the tendency of As^{3+} to reduce Mn^{6+} to oxidation states lower than Mn^{4+} the error amounting to $\sim 10\%$. However, as will be seen later we differ in our opinion regarding some of these points with den Boef et al especially as regards the rate of attainment of equilibrium and the possibility of directly titrating As^{3+} in presence of telluric acid with K_2MnO_4 or titrating K_2MnO_4 with As^{3+} in absence of telluric acid. Our results concerning the reaction of manganate with trivalent arsenic are discussed in this investigation.

Experimental

Solutions

The manganate solution. 0.0155 M manganate solution was prepared by the reduction of potassium permanganate with formic acid in the presence of 1 M NaOH[3]. The permanganate solution was prepared according to the method of Stamm[5]. The manganate solution was standardised using the following methods: (A) Mixing a known volume of the manganate solution with a known excess of a standard oxalic acid solution in presence of 2 N sulphuric acid. After heating to 60°C, the excess oxalic acid was back titrated with a standard potassium permanganate solution. (B) Direct titration of oxalic acid solution heated to 60°C with the manganate solution in the presence of 2 N sulphuric acid till the appearance of the first pink colouration indicating the end point, as in the case of permanganate.

Both methods gave concordant results. This is apparent from the fact that the molarity of the manganate solution as checked by the above procedures is equal to the molarity calculated on the basis that all potassium permanganate used has completely transformed into potassium manganate.

5 M sodium hydroxide was prepared from the A. R. product by dissolving the appropriate amount in twice distilled water. *2% solution of telluric acid* was prepared from the chemically pure sample.

The arsenite solution was prepared from a chemically pure salt and was standardised by two methods which gave concordant results[2,6]. The mean value of the normality amounts to 0.0654 N.

The water used for the preparation of solutions was twice distilled from alkaline permanganate.

Stability of Manganate Solutions

Preliminary results on the stability of potassium manganate in alkaline medium indicated that a fairly stable solution can be obtained in the presence of 1 Molar sodium hydroxide provided that the manganate solution is of the order of 0.015 M, and that it is placed in a brown stoppered glass bottle. The solution was checked daily for its manganate content for a period of three weeks and it was found to be fairly stable, (a more detailed study of the stability of manganate solution is in progress).

The titration device is the same as the one previously described[2].

Results

General Considerations

The reaction between manganate and trivalent arsenic takes place according to following:

$$Mn^{6+} + As^{3+} \rightarrow Mn^{4+} + As^{5+}. \quad (1)$$

The redox potential of AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-} couple is equal to -0.67 V as compared with 0.56 V for the MnO_4^{-}/MnO_4^{2-} couple and 0.588 V[4] for MnO_4^{-}/MnO_2 system. However, a value for the K_2MnO_4/MnO_2 system is

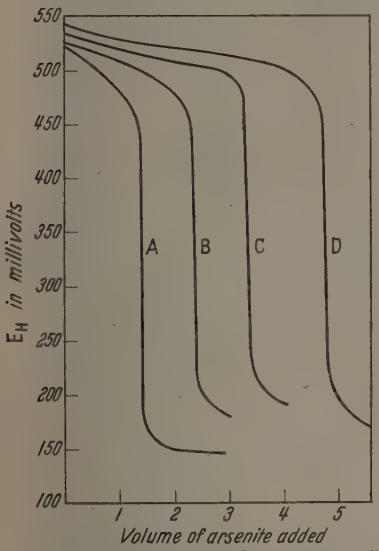

Fig. 1. Titration of 0.0622 N manganate with 0.0654 N arsenite in the absence of telluric acid and 0.2 M NaOH. *A* 1 ml, *B* 2.5 ml, *C* 7 ml, *D* 10 ml manganate

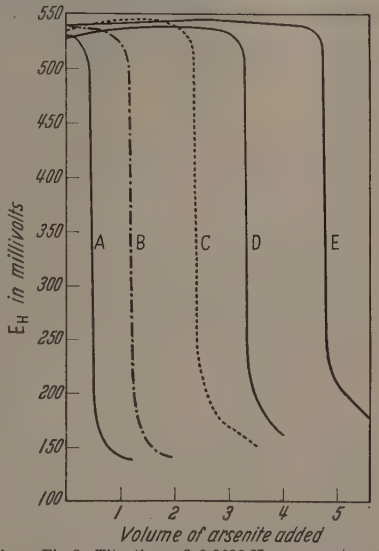

Fig. 2. Titration of 0.0622 N manganate with 0.0654 N arsenite in the presence of telluric acid and 0.5 M NaOH. *A* 3 ml, *B* 5 ml, *C* 7 ml, *D* 10 ml manganate

not known but can be evaluated from the titration curves shown in Figs. 1 and 2, amounting thus to 0.545 V and 0.515 V in the absence and presence of telluric acid respectively.

In both cases, however, the redox potential changes with the concentration of manganate but the change is larger in the presence of telluric acid than in its absence. From the redox potential values of the MnO_4^{2-}/MnO_2 couple evaluated above together with the potential of As^{5+}/As^{3+} system, the equilibrium constant and the degree of completion of reaction (1) were calculated and were found to amount to $8.22 \cdot 10^{-21}$ and $9.53 \cdot 10^{-6}$ or $2.5 \cdot 10^{-21}$ and $7.13 \cdot 10^{-6}$ in the presence and absence of telluric acid respectively. These values indicate that the reaction between manganate and arsenite should take place quantitatively.

Reduction of Manganate Solutions with Trivalent Arsenic

In this set of experiments the manganate solutions were titrated with arsenite under a variety of conditions including the change of alkalinity of the medium, the quantity of K_2MnO_4 present and the presence or absence of telluric acid. The results obtained under these conditions are shown in Tables 1 and 2.

Table 1. *Titration of 0.0622 N* Potassium Manganate with 0.0654 N Sodium Arsenite in Absence of Telluric Acid*

Concentration of NaOH	Vol. of K_2MnO_4 soln. ml	Max. infl. per 0.1 ml mV	Vol. of Arsenite soln. ml	Normality of K_2MnO_4 found	Error %
0.2 M	10	256	4.76	0.0623	0.16
0.2 M	7	285	3.32	0.0620	−0.28
0.2 M	5	266	2.38	0.0623	−0.16
0.2 M	2.5	283	1.19	0.0623	−0.16
0.2 M	1	318	0.47	0.0615	−1.1
0.5 M	7	188	3.56	0.0646	3.85
1.5 M	7	185	3.40	0.0635	2

* This normality of the manganate solution is based upon a valency change of 4 i.e. from Mn^{6+} to Mn^{2+}. In the reactions under hand the change in valency is 2 i.e. from Mn^{6+} to Mn^{4+}. The given normalities should be multiplied by 0.5.

In the absence of telluric acid, the titration of manganate solution with arsenite gave results which coincided with the theoretical values in the presence of 0.2 M NaOH, irrespective of the concentration of manganate. Less accurate results were obtained by carrying out the titration at higher alkalinities viz. 0.5 and 1.5 M NaOH. This is not in accordance with the findings of den Boef et al. who could not perform these titrations in the absence of telluric acid. In the presence of telluric acid on the other hand accurate results were obtained irrespective of the alkalinity of the solution.

Titration curves obtained under the above conditions are shown in Fig. 1 (in absence of telluric acid) and Fig. 2 (in presence of telluric acid). From these curves it is clear that the inflections at the end point are more or less sharp and are affected to a certain extent by the alkalinity

of the reaction medium. Generally, the reaction between arsenite and potassium manganate is more or less rapid at the beginning of titration but it becomes slow as the end point is approached. If telluric acid is present the equilibrium requires near the end point 5—6 min in the presence of 0.5 M NaOH and only 3 min in the presence of 0.2 M alkali. The reaction is more sluggish in the absence of telluric acid, as it requires near the end point, time periods varying from 11—15 min for the attainment of equilibrium. It is concluded then, that in the titration of manganate solutions with arsenite, the reaction should be carried out in the presence of telluric acid at an alkali concentration as low as 0.2 to 0.5 M NaOH. As was stated before, in the titration of arsenite with

Table 2. *Titration of 0.0622 N K_2MnO_4 with 0.0654 N Sodium Arsenite in the Presence of Telluric Acid Ratio $Te^{6+} : Mn^{6+} = 6 : 1$*

Alkalinity of solution (NaOH)	Vol. of K_2MnO_4-soln. ml	Max. inflection at end point per 0.1 ml mV	Vol. of arsenite soln. ml	Normality of manganate found	Error %
0.2 M	7	165	3.31	0.0619	—0.46
0.5 M	10	227	4.67	0.0624	0.03
0.5 M	7	215	3.33	0.0623	0.16
0.5 M	5	221	2.38	0.0622	—
0.5 M	3	259	1.42	0.0618	—0.64
1.5 M	7	223	3.31	0.0619	—0.46

$KMnO_4$ the ratio $Te^{6+} : Mn^{6+}$ should be higher than 2 : 1. These findings are also not in accordance with DEN BOEF's work who inferred that the whole titration takes 15 min. Our findings are still in accordance with what was previously found during the titration of permanganate with different reducing agents. The reaction was rapid so long as the permanganate ion was involved in the reaction. After the first inflection the reaction becomes less rapid[2]. That the reaction is faster at lower than at higher alkalinities is in harmony with the reduction of manganate according to the following:

$$MnO_4^{2-} + 3\,H_2O \rightleftarrows H_2MnO_3 + 2\,OH^- + 2\,OH.$$

This equation indicates that the rate of the forward reaction increases with decreasing alkali concentration.

Oxidation of Arsenite with Manganate Solutions

Trials to carry out the titration of arsenite with manganate solutions were not satisfactory. The end points are always attained earlier than the theoretical values. The errors are considerably high amounting to — 38% in presence of 0.5 M NaOH and to — 17% in presence of 0.2 M NaOH. The error increases with increasing alkalinity of the solutions.

Table 3. *Titration of 0.0654 N Sodium Arsenite with 0.0622 N Potassium Manganate in Presence of Telluric Acid*

Alkali concentration (NaOH)	Vol. of arsenite soln. ml	Max. infl. per 0.1 ml mV	Vol. of K_2MnO_4 soln. ml	Molarity of arsenite N	Error %
1 M	4	177	8.32	0.0648	−0.91
1 M	2	114	4.15	0.0645	−1.37
0.5 M	9	132	18.6	0.0642	−1.7
0.5 M	7	133	14.44	0.0642	−1.8
0.5 M	5	137	10.31	0.0641	−1.99
0.5 M	3	131	6.18	0.0641	−1.99
0.2 M	9	135	18.65	0.0644	−1.5
0.2 M	7	126	14.61	0.0649	−0.76
0.2 M	4	88	8.36	0.0650	−0.6
0.2 M	2	166	4.171	0.0648	−0.93
0.1 M	4	66	8.36	0.0650	−0.6

This increase may be attributed to the increase in the reducing power of arsenite with increasing alkalinity of the medium. This increases its tendency towards oxidation with atmospheric oxygen, especially in the presence of quadrivalent manganese as a catalyst and the reaction is enhanced with rise of alkalinity. Furthermore, there is the possibility[1,2] that arsenite may reduce Mn^{6+} to lower states of oxidation than Mn^{4+}.

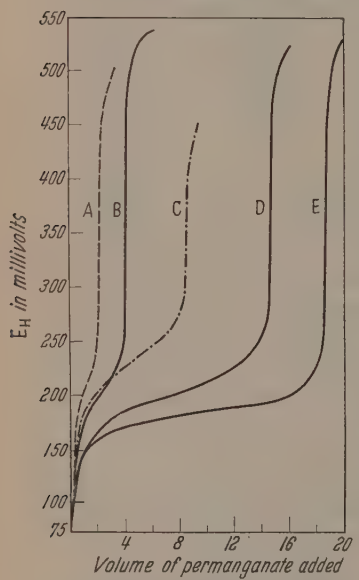

Fig. 3. Titration of 0.0654 N arsenite with 0.0622 N manganate in the presence of telluric acid. *A* 3 ml, *B* 4 ml, *C* 7 ml, *D* 9 ml arsenite

Equilibrium in this case is attained very slowly. However, in the presence of telluric acid, the equilibrium is attained more rapidly than in the absence of telluric acid. The results obtained under these conditions, as shown in Table 3 are slightly lower than the theoretical values in spite of the presence of telluric acid which as was shown before captures quadrivalent manganese, and prevents its further reduction to lower states of oxidation[2]. The best results are obtained in the presence of 0.1—0.2 M NaOH, the errors amounting to 0.7%. Still more earlier end points are attained in the presence of 0.5 M and 1 M NaOH. The fact that the end points are still attained earlier than the theoretical values in spite of the presence of telluric acid favours the view of the partial oxidation of trivalent arsenic through atmospheric oxygen. These results are not in harmony with the findings of den Boef et al., because they

carried out their titration in 2 M alkali under which conditions As^{3+} is more rapidly oxidised by atmospheric oxygen than at lower alkalinities.

The titration curves representing the oxidation of As^{3+} with Mn^{6+} in the presence of telluric acid are shown in Fig. 3. From these curves it is apparent that the inflections at the end points are smaller in magnitude than in the back titration. Equilibrium is attained more or less rapidly at the beginning of the titration needing from 1—2 minutes. It becomes,

Table 4. *Titration of 0.0654 N Sodium Arsenite with Potassium Manganate in Presence of Telluric Acid*

Alkali concentration	Vol. of arsenite ml	Time of exposure to atmospheric oxygen	Vol. of K_2MnO_4 ml	Normality of arsenite found N	Error %
		$K_2MnO_4 = 0.0622$ N			
0.1 M	4	30 min	8.22	0.0635	−2.4
1 M	4	30 min	8.18	0.0635	−2.90
		$K_2MnO_4 = 0.0596$ N			
1 M	4	—	8.58	0.0639	−2.4
1 M	4	195 min	8.32	0.062	−5.2
1.5 M	4	—	8.57	0.0638	−2.4
1.5 M	4	165 min	8.40	0.0626	−4.3

however, very sluggish near the end point where sometimes it requires from 10—22 minutes. This gives a chance for atmospheric oxygen to act upon the arsenite leading to the early end point. In order to confirm this idea, experiments were done in which quadrivalent manganese was mixed with the arsenite solution and left to stand for an hour. The solution was then titrated with potassium manganate and was found to consume a volume of the manganate much less than the theoretical value (cf. Table 4).

Summary

Manganate solutions prepared by the reduction of permanganate with formic acid in 1 M NaOH are fairly stable in a concentration of 0.015 M in presence of 1 M NaOH. They can be titrated successfuly with arsenite in the presence of telluric acid but not in its absence owing to the sluggishness of the reaction. Titration of arsenite with manganate yields always lower results deviating by $\sim 0.77\%$ from the theoretical values in presence of telluric acid and 0.1—0.2 M NaOH. Much earlier end points with errors amounting to — 17 or — 38% are obtained in the absence of telluric acid.

This work was started during 1957. Since that time the reactions of manganate with arsenite, tellurite, bivalent manganese and hydrogen peroxide were studied in our laboratory. While this work was prepared for publication DEN BOEF et al. published their first investigation in the same line in 1959.

References

[1] den Boef, G. et al: Z. analyt. Chem. **166**, 321, 422 (1959); **167**, 430 (1959). — [2] Issa, I. M., A. A. Abdel Azim and R. M. Issa: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 92 (1955); Issa, I. M., and S. A. Awad: Analyst **78**, 487 (1953); Issa, I. M., S. A. Eid and R. M. Issa: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 275 (1954); Issa, I. M., and I. M. El Sherif: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 300 (1956); **15**, 4 (1956); Issa, I. M., H. Fathalla and R. M. Issa: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 573 (1956); Issa, I. M., M. Hamdy and A. A. Hadidy: Egyptian J. Chem. (in press.); Issa, I. M., and R. M. Issa: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 192 (1954); **14**, 578 (1956); Analyst **79**, 771 (1954); Chemist-Analyst **44**, 99 (1955); **45**, 62 (1956); Issa, I. M., R. M. Issa and A. A. Abdel Azim: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 474 (1954); **11**, 512 (1954); Issa, I. M., and K. Khalifa: J. Indian. chem. Soc. **33**, 778 (1956); cf. Z. analyt. Chem. **145**, 61, 221, 294 (1955); **147**, 133 (1955); **148**, 213, 231 (1955/56); **154**, 56, 364 (1957); **155**, 350, 368, 372 (1957); **156**, 300 (1957); **158**, 40 (1957). — [3] Issa, I. M., R. M. Issa and I. F. Hewaidy: Recueil Trav. chim. Pays-Bas (in press). — [4] Latimer, W. M.: Oxidation Potential, Prentice Hall N.Y., 2nd. edit. 1953, p. 115, 238, 241. — [5] Stamm, H.: Z. angew. Chem. **47**, 791 (1934). — [6] Vogel, A. I.: Quantitative Inorganic Analysis, Longmans 1951, London p. 370.

Prof. Dr. I. M. Issa, Chemistry Dept., Assiut University, Assiut (Egypt, U.A.R.)

Department of Chemistry, Andhra University, Waltair (India)

The Use of Brucine as a Redox Indicator in Dichrometry

By

G. Gopala Rao and **T. P. Sastry**

(Received August 1, 1959)

Brucine has been employed for the first time as redox indicator by Seikichi Miyagi[5] in the titration of ferrous iron with potassium dichromate. He employed 20 drops of a one per cent solution of brucine in concentrated sulphuric acid for each titration. With a slight excess of dichromate added at the end point, the indicator is reported to give a vivid scarlet red color. Brucine has also been found useful as an indicator in the titration of stannous chloride by potassium dichromate. Narayana, Murty and Seshadri[4] have also recommended the use of brucine in the titration of iron(II) with potassium dichromate. Alexejewa and Andronikowa[1] have preferred the use of brucine to diphenylamine as an internal indicator in the titration of iron(II) with potassium dichromate in hydrochloric acid medium stating that the end point is indefinite when diphenylamine is used as indicator. All these studies have been empirical and no attempt has been made to investigate the mechanism through which brucine functions as an internal indicator. We have now made an attempt in this direction. Incidentally, we have also extended the use of brucine as an internal indicator in the titration of hydroquinone and uranium(IV) with potassium dichromate.

Experimental

Indicator Solution. A 0.1 per cent solution of brucine in 3.0 N sulphuric acid or 3.0 N acetic acid has been used as the stock indicator solution. The solution in acetic acid medium has been found to be more stable than the solution in sulphuric acid. 1 ml of this solution has been found to be quite adequate to serve as indicator. It is not necessary to use a 1 per cent solution as has been done by Seikichi Miyagi.

Titration of iron(II) with potassium dichromate

We have made experiments to study the influence of iron(III) and chromium(III) (individually and jointly) on the speed of oxidation of brucine by potassium dichromate at different concentrations of sulphuric acid. Our experiments lead to the following conclusions: 1. The speed of oxidation of brucine by potassium dichromate increases with increasing acidity of the medium, but even in 5.0 N sulphuric acid it takes 10 seconds for a light pink color to be obtained. The pink color is due to the intermediate oxidation product of brucine. 2. Iron(III) salts accelerate the brucine-dichromate reaction. 3. Chromium(III) salts retard the reaction. The retardation by chromium(III) is much more pronounced than the acceleration by iron(III) so that in a mixture of iron(III) and chromium(III) salts, the oxidation of brucine by dichromate occurs only slowly even in 5 N sulphuric acid. In view of these findings it may appear impracticable to carry out the titration of iron(II) with potassium dichromate, using brucine as internal indicator. But Seikichi Miyagi and others have reported that the titration of iron(II) can be carried out with potassium dichromate in about 3 N sulphuric acid. In view of this we have made further experiments to clarify the position; our results show that iron(II) salts exert a remarkable inductive effect on the oxidation of brucine by dichromate. This induction is so pronounced that adding a trace of Fe^{II} salt produces an instantaneous pink color in a mixture of brucine and dichromate (even in the absence of Fe^{III} salt) in 1.0 N sulphuric acid. However, in the presence of Cr^{III} salt, this induction has been found to be operative only above 3 N acid concentration. From these experiments, it is evident that it is the inducing action of Fe^{II} that enables brucine to function satisfactorily as an internal indicator in the titration of Fe^{II} with potassium dichromate in 3 to 4 N sulphuric acid medium. The results in hydrochloric acid are similar to those obtained in sulphuric acid medium. Further, we have observed that uranium(IV),

Table 1. *Titration of Iron(II) with Potassium Dichromate with Brucine as Redox Indicator*

With 0.1 N dichromate		With 0.01 N dichromate	
millimols of iron(II) taken	millimols of iron(II) found	millimols of iron(II) taken	millimols of iron(II) found
0.0937	0.0940	0.0245	0.0245
0.1875	0.1879	0.0491	0.0490
0.4247	0.4231	0.1226	0.1229
0.6372	0.6376	0.1961	0.1957

$Fe(CN)_6^{4-}$ and hydroquinone also induce the reaction between brucine and dichromate similarly to iron(II).

In view of the foregoing, the titration of ferrous iron with potassium dichromate must be possible in 3 to 4 N sulphuric acid medium using brucine as indicator. If the acid concentration is 4 N, a distinct pink color is seen at the end point. These conclusions have been verified by us in actual titrations. We have found that it is advantageous to use 1 ml of 0.1% solution of the indicator in titrations with 0.05 N to 0.1 N potassium dichromate and 0.5 ml of the indicator solution in titrations with 0.01 N dichromate solution. Some typical results obtained in such titrations are given in Table 1.

Estimation of Hydroquinone with Potassium Dichromate using Brucine as Indicator

For the titration of hydroquinone with dichromate, employing diphenylamine as internal indicator, Kolthoff[2] found it necessary to use a high temperature 40—50°C. Kolthoff observed that even when the titration is carried out at 40—50°C, it is necessary to titrate dropwise towards the endpoint, allowing 10 seconds between each addition of dichromate. Otherwise too much dichromate might be used up. The necessity to carry out a slow titration is felt more keenly while working with 0.01 N solutions of potassium dichromate.

Table 2

0.05 N Dichromate		0.01 N Dichromate	
Milli equivalents of hydroquinone taken	Milli equivalents of hydroquinone found	Milli equivalents of hydroquinone taken	Milli equivalents of hydroquinone found
0.1074	0.1078	0.0396	0.0396
0.2148	0.2151	0.0543	0.0544
0.3964	0.3968	0.0793	0.0792
0.4297	0.4299	0.1086	0.1084
0.4500	0.4500	0.1358	0.1361

We have now observed that if brucine is used as internal indicator, the titration of hydroquinone can be carried out in 5.0 N sulphuric acid at the room temperature with the usual speed. There is no need to carry out a slow titration even with 0.01 N dichromate. A correction of 0.02 ml is necessary in titrations with 0.01 N dichromate solution, while the correction is negligible with 0.05 N solution. In Table 2 are given some typical results obtained by the authors. 1 ml of 0.1 per cent solution of brucine has been used in a total Volume of 150—200 ml.

Determination of Uranium(IV) with Potassium Dichromate

Kolthoff and Lingane[3] found that it is not possible to carry out the direct titration of uranium(IV) with potassium dichromate at the room temperature, using diphenylamine or diphenylamine sulphonic acid as internal indicators. They ascribed the difficulty to the retardation of the

indicator-dichromate reaction by the uranium(VI) salt formed as a product of the reaction. The titration with dichromate using diphenylamine as internal indicator is found possible only after adding excess of ferric alum to the uranium(IV)-solution.

We have now found that the direct titration of uranium(IV) can be carried out with potassium dichromate at the room temperature, if brucine is used as redox indicator in 4.0 N sulphuric acid medium. Systematic investigations on the effect of chromium(III) and uranium(VI) salts on the reaction between brucine and the dichromate have shown that chromic salt markedly retards the reaction, while uranium(VI) salt is without any influence. However, we have observed one helpful feature which facilitates the successful titration of uranium(IV) with dichromate. The oxidation of quadrivalent uranium by potassium dichromate induces the oxidation of brucine with dichromate. It is this induced reaction which counteracts the strong retarding influence of chromium(III) salt, so as to make the titration of uranium(IV) with dichromate possible. Although the induction of the brucine-dichromate reaction is evident even at 1.0 N sulphuric acid concentration, the presence of chromic salt necessitates a higher overall acid concentration (4.0 N), because it is about this acid concentration that the induced reaction becomes operative in overcoming the retardation by chromium(III) salt. Moreover, we have also noticed that the reaction between the red intermediate oxidation product of brucine and uranium(IV) is strongly induced by the reaction between uranium(IV) and dichromate at 4 N H_2SO_4 concentration. Titrations carried out in 4.0 N sulphuric acid have been found to give sharp color change at the true equivalence point. Some representative results of this titration are given in the Table 3.

Table 3

Milli equivalents of uranium(IV) taken	Milli equivalents of uranium(IV) found
0.0756	0.0754
0.1008	0.1006
0.1261	0.1258
0.1512	0.1508
0.2117	0.2119

Summary

1. The mechanism of the action of brucine as a redox indicator in the titration of iron(II) with potassium dichromate has been investigated. The speed of oxidation of brucine by potassium dichromate is slow in 1.0 N sulphuric acid but is strongly induced by the reaction between iron(II) and dichromate so that the pink color due to the intermediate oxidation product of brucine appears immediately on adding a trace of iron(II) to a mixture of brucine and potassium dichromate in 1.0 N sulphuric acid at the concentrations encountered in volumetric analysis. Chromium(III) salts strongly retard the oxidation of brucine while iron(III) salts accelerate the reaction. In the presence of a mixture of

chromium(III), iron(III) and trace of iron(II) the pink color of the intermediate oxidation product of brucine appears quickly in 3 to 4 N sulphuric acid. For the successful titration of iron(II) with potassium dichromate using brucine as indicator, the overall concentration of sulphuric acid in the mixture must be about 3 to 4 N. At lower acidities, the indicator action is sluggish.

2. The use of brucine has been extended to the dichrometric titration of uranium(IV) and hydroquinone. For these titrations brucine has a distinct advantage over diphenylbenzidine. Uranium(IV) can be directly titrated with potassium dichromate in the cold in 4 N sulphuric acid medium, using 1 ml of 0.1 per cent brucine as indicator in a total Volume of 50—100 ml. Hydroquinone can be titrated with dichromate in the cold at an overall acid concentration of 5 N sulphuric acid and an overall dilution of 150—200 ml so that the color of quinone does not interefere with the detection of the pink color at the equivalence point.

References

[1] Alexejewa, J. A., and N. N. Andronikowa: J. appl. Chem. (U.S.S.R.) **11**, 1024 (1938). — [2] Kolthoff, I. M.: Recueil. Trav. chim. Pays-Bas **45**, 745 (1926). — [3] Kolthoff, I. M., and J. J. Lingane: J. Amer. chem. Soc. **55**, 1871 (1933); cf. Z. analyt. Chem. **99**, 121 (1934). — [4] Narayana Murty, D. S., and T. R. Seshadri: Proc. Indian, Acad. Sci., Sect. A **3**, 38 (1936); cf. Z. analyt. Chem. **111**, 195 (1937/38). — [5] Seikichi Miyagi: J. Soc. chem. Ind. Japan, suppl. binding **36**, 146 (1933).

Prof. Dr. G. Gopala Rao, Chemistry Department, Andhra University, Waltair, India

---

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Graz

Bestimmung der Verteilungskoeffizienten von Praseodym und Neodym im System n-Tributylphosphat und Salpetersäure

Von

A. Musil und G. Weidmann

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 29. August 1959)

Neben den Trennungen der Seltenen Erdmetalle mit Hilfe von Austauschern und Komplexbildnern als Elutionsmittel[4]* gewinnt die Ver-

* Anläßlich der Auer-von-Welsbach-Tagung 1958 wurde von uns über die Trennung eines Didymgemisches an verschieden beladenen Austauschersäulen unter Verwendung der Äthylendiamintetraessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Uramildiessigsäure und Sulfosalicylsäure bzw. deren Natriumsalzen als Elutionsmittel

teilung der Erden in zwei miteinander nicht mischbaren Lösungsmitteln immer mehr an Bedeutung[1]. Hierbei zeigten insbesondere einige Alkylphosphorsäuren[2] vielversprechende Erfolge.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Verteilungskoeffizienten von Praseodym und Neodym im System n-Tributylphosphat und Salpetersäure verschiedener Molarität ermittelt.

Vor seiner Verwendung muß das Tributylphosphat von kleinen Mengen Butanol, Mono- und Dibutylphosphat befreit werden. Dies kann durch zwölfstündiges Ausschütteln mit 6 n-Salzsäure bei 80° C erfolgen. Zur Neutralisierung wird anschließend mit einer 5%igen Sodalösung gut durchgeschüttelt. Das hierauf mit Wasser bis zur Neutralität ausgewaschene Tributylphosphat haben wir außerdem einer Vakuum-Destillation (25 mm, 178° C) unterworfen.

Die verwendete Salpetersäure war Merck-Produkt.

Zur Bestimmung der Verteilungskoeffizienten wurden Praseodym- und Neodymnitrat in Salpetersäure verschiedener Molarität aufgenommen. Ein Teil dieser Lösungen diente zur Aufstellung der jeweiligen Eichkurven[3]. Der restliche Teil wurde mit dem gleichen Volumen Tributylphosphat versetzt, welches mit entsprechend konzentrierter Salpetersäure äquilibriert war. Hierauf wurde 10 min lang bis zur Einstellung des Gleichgewichtes kräftig durchgeschüttelt. Nachdem die organische Phase sorgfältig abgehebert worden war, filtrierte man die übriggebliebene wäßrige Phase durch ein Rotbandfilter direkt in die Küvette.

Tabelle 1. *Praseodym*

m HNO_3	E	$C_{Pr_{HNO_3}}$ mg	$C_{Pr_{TBP}}$ mg	$D = \frac{C_{Pr_{TBP_3}}}{C_{Pr_{HNO_3}}}$
0,1	0,548	9,90	0,01	0,01
0,5	0,532	9,46	0,54	0,056
1,0	0,512	8,93	1,07	0,120
2,0	0,475	8,12	1,88	0,230
3,0	0,459	7,80	2,20	0,280
4,0	0,458	7,94	2,06	0,260
5,0	0,468	8,33	1,67	0,200
6,0	0,453	8,61	1,39	0,160
7,0	0,482	8,76	1,24	0,140
8,0	0,480	8,92	1,08	0,120
9,0	0,451	8,85	1,15	0,130
10,0	0,454	8,76	1,24	0,140
11,0	0,438	8,62	1,38	0,160
12,0	0,412	8,26	1,74	0,210
13,0	0,390	8,00	2,00	0,250
14,0	0,345	7,13	2,87	0,400
14,88	0,300	6,17	3,83	0,620

berichtet (Referat vgl. Österr. Chem.-Ztg. **1958**, 259). Die Austauschersäulen waren mit Ammonium, Kupfer, Nickel bzw. Kobalt beladen und es zeigte sich ein in derselben Reihenfolge ansteigender Trenneffekt. Des weiteren konnte der Trenneffekt bei der Aufspaltung des Didyms durch Anwendung verschiedener Elutionsmittel, insbesondere durch ÄDTA und NTE bzw. deren Na-Salze, wie auch durch Steigerung der H^+-Konzentration vergrößert werden.

Die photometrische Bestimmung wurde mit einem Elko-Photo II unter Verwendung der Filter S45E für Praseodym bzw. S57E für Neodym durchgeführt.

In den beiden Tabellen 1 und 2 sind in der Spalte 1 die Molaritäten der Salpetersäure angegeben. Spalte 2 enthält die gefundenen Extink-

Tabelle 2. *Neodym*

m HNO_3	E	$C_{Nd_{HNO_3}}$ mg	$C_{Nd_{TBP}}$ mg	$D = \frac{C_{Nd_{TBP}}}{C_{Nd_{HNO_3}}}$
0,1	0,445	9,90	0,01	0,01
0,5	0,432	8,47	1,53	0,061
1,0	0,438	8,46	1,54	0,180
2,0	0,420	7,04	2,96	0,420
3,0	0,424	6,61	3,39	0,510
4,0	0,448	6,90	3,10	0,450
5,0	0,483	7,56	2,44	0,320
6,0	0,505	7,70	2,30	0,280
7,0	0,547	8,26	1,74	0,210
8,0	0,567	8,26	1,74	0,210
9,0	0,576	8,20	1,80	0,220
10,0	0,595	8,20	1,80	0,220
11,0	0,604	8,00	2,00	0,250
12,0	0,585	7,40	2,60	0,350
13,0	0,594	7,03	2,97	0,420
14,0	0,583	6,36	3,64	0,570
14,88	0,555	5,23	4,77	0,910

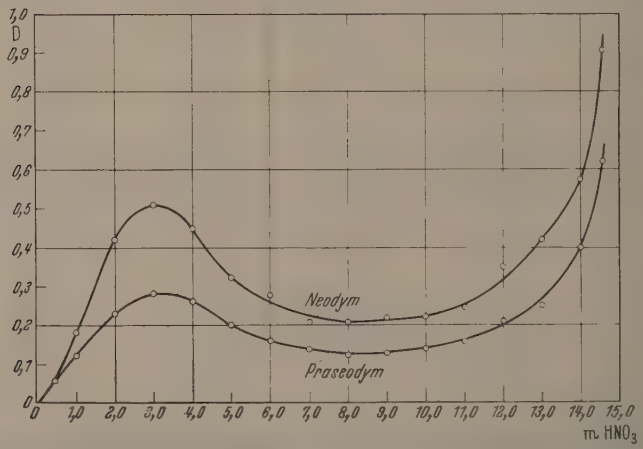

Abb. 1. Beziehung zwischen den Verteilungskoeffizienten und der Molarität der Salpetersäure

tionswerte der salpetersauren Erdlösungen, die bereits mit Tributylphosphat behandelt worden sind. Aus diesen Extinktionswerten wurden mittels der Eichkurven die Konzentrationen der Erdmetalle in Milligramm

entnommen, die in der 3. Spalte angegeben sind. Da jeweils 10 mg Erdmetall eingesetzt worden sind, kann die Konzentration an Erdmetall in der Tributylphosphatphase durch einfache Subtraktion ermittelt werden; die Zahlenwerte sind in Spalte 4 angegeben. Schließlich ist noch der Verteilungskoeffizient D errechnet und in Spalte 5 angeführt.

Die Beziehung zwischen den Verteilungskoeffizienten und der Molarität der Salpetersäure ist in Abb. 1 graphisch dargestellt. Es ist ersichtlich, daß die Verteilungskoeffizienten bei der Extraktion aus dreimolarer bzw. hochkonzentrierter Salpetersäure hohe Werte annehmen und bei diesen Säurekonzentrationen auch die größten Unterschiede der beiden Erdmetalle auftreten. Die Verteilungskoeffizienten für Neodym liegen hierbei stets höher als die für Praseodym.

Zusammenfassung

Es wurden die Verteilungskoeffizienten von Praseodym und Neodym im System n-Tributylphosphat und Salpetersäure bestimmt. Die Messung des in der wäßrigen Phase zurückgebliebenen Erdmetalles erfolgte photometrisch nach Abhebern der organischen Phase. Die Verteilungskoeffizienten sind stark von der Molarität der Salpetersäure abhängig und erreichen bei Extraktion aus dreimolarer bzw. hochkonzentrierter Salpetersäure Höchstwerte. Durch Ausbau der apparativen Anordnung sind Anreicherungs- bzw. Trennmöglichkeiten gegeben, worüber zur gegebenen Zeit berichtet werden soll.

Literatur

[1] Fischer, W., G. Braune, W. Dietz, O. Jübermann, G. Krause, K.-E. Niemann u. G. Siekemeier: Angew. Chem. **66**, 317 (1954); vgl. diese Z. **151**, 121 (1956). — [2] Peppard, D. F., J. P. Faris, P. R. Gray u. G. W. Mason: J. physic. Chem. **57**, 294 (1953). — Burger, L. L., u. E. D. McClanahan: I/EC **50**, 153 (1958). — [3] Rasin-Streden, R.: Diese Z. **127**, 97 (1944). — [4] Spedding, F. H., J. E. Powell u. E. J. Wheelwright: J. Amer. chem. Soc. **76**, 2557 (1954); vgl. auch diese Z. **159**, 62 (1957/58).

Prof. Dr. A. Musil, Institut f. anorganische und analytische Chemie der Universität Graz (Österreich)

Zur Bestimmung der Sulfit- und Thiosulfationen nebeneinander

Von

Ladislaus Szekeres und Elisabeth Sugár

(Eingegangen am 24. April 1959)

Die Bestimmung der Sulfit- und Thiosulfationen nebeneinander ergibt sich ziemlich oft als Aufgabe und es sind zahlreiche, hauptsächlich jodometrische Methoden zu ihrer Lösung bekannt[1,2,4,6–10,13–17,22,23].

Wir berichten im folgenden über eine einfache Methode, die die Fehlerquellen der auf der Oxydation mit Brom beruhenden älteren Verfahren[10,11] eliminiert und die bei entsprechender Verwendung auch die Bestimmung von Sulfid-, Polysulfid-, Thiosulfationen nebeneinander ermöglicht[18].

Das Verfahren fußt auf der Tatsache, daß die Sulfitionen bei der Oxydation zwei Äquivalente Jod bzw. Brom je Mol verbrauchen, die Thiosulfationen sich dagegen mit *1* Äquivalent Jod, aber mit *8* Äquivalenten Brom je Mol umsetzen[3,10,11].

Dieses Prinzip wurde schon von MAYR u. PEYFUSS[10,11] zur Bestimmung der Sulfit- und Thiosulfationen nebeneinander verwendet, sie oxydieren aber in saurem Medium mit Kaliumbromat-Bromidlösung, wobei es nach unseren Erfahrungen zur Ausscheidung von Schwefel kommt, der erst allmählich wieder in Lösung geht. Die in saurem Medium durchgeführte Oxydation hat noch die Nachteile, daß leicht SO_2-Verluste eintreten und daß die schweflige Säure in Gegenwart von Bromidionen durch den Luftsauerstoff verhältnismäßig schnell zu Schwefelsäure oxydiert wird. All dies führt leicht zu ungenauen Analysenergebnissen. Um das zu verhüten, verwenden wir zur Oxydation statt des elementaren Broms Natriumhypobromit.

Tabelle

Vorgelegt $Na_2S_2O_3$ mg	Vorgelegt $Na_2S_2O_5$ mg	Verbraucht 0,1 n Jod ml	Verbraucht 0,1 n Brom ml	Gefunden $Na_2S_2S_3$ mg	Differenz %	Gefunden $Na_2S_2O_5$ mg	Differenz %
-	4,46	9,38	9,43	—	—	4,48	+0,5
24,92	—	10,04	80,24	24,89	−0,1	—	—
12,28	—	4,95	39,68	12,34	+0,2	—	—
2,40	-	0,968	7,80	2,42	+1,0	-	-
24,82	86,50	19,13	26,04	24,57	−1,00	86,21	−0,30
61,53	108,36	25,28	43,13	63,29	+2,8	108,03	−0,30
61,55	58,08	14,35	31,43	60,56	−1,60	56,60	+0,93
121,12	78,61	21,45	55,40	120,38	−0,61	78,89	+0,36
122,86	39,92	13,30	47,70	121,87	−0,81	39,87	−0,13
121,12	19,72	9,00	42,85	119,88	−1,01	19,81	+0,46
245,71	21,62	14,30	83,00	243,48	−0,9	21,34	−1,30
244,23	10,26	12,00	80,60	243,24	−0,4	10,45	+1,85
244,23	4,94	10,92	79,58	244,48	+0,1	5,08	+2,85

Die Oxydation mittels Jod wird durchgeführt, indem man die zu untersuchende Lösung mit Jodat-Jodidlösung versetzt, ansäuert und das überschüssige Jod zurücktitriert.

Das Hypobromit wird erzeugt, indem man Bromat-Bromidlösung mit Salzsäure ansäuert und das entstandene Brom mit Natronlauge umsetzt. Die alkalische Flüssigkeit dient zur Oxydation der Thiosulfat-Sulfitmischung. Nach vollendeter Oxydation wird das überschüssige Brom in saurem Medium jodometrisch oder arsenometrisch titriert[5,12,19–21]. Diese Bestimmung ermöglicht wegen des hohen Bromverbrauches die genaue Erfassung sehr kleiner Thiosulfatmengen.

Wie die Tabelle (S. 36) zeigt, stimmen in reinen Sulfitlösungen und in reinen Thiosulfatlösungen die aus den Jod- und Bromverbrauchen berechneten Gehalte miteinander ausgezeichnet überein. (Die in der Tabelle angegebenen Zahlen sind Mittelwerte aus je 5, bei 0,01 n Lösungen aus je 10 Einzelbestimmungen.)

Auch in Thiosulfat-Sulfitgemischen ergeben sich, wie aus der Tabelle weiter hervorgeht, für sehr verschiedene Mischungsverhältnisse der beiden Komponenten befriedigende Resultate.

Arbeitsvorschrift

1. Die Sulfit-Thiosulfatmischung wird in überschüssige 0,1 n Kaliumjodat-Kaliumjodidlösung von bekanntem Volumen (20—40 ml) pipettiert. Man säuert dann mit 15—20 ml 2 n Salzsäure an und titriert mit 0,1 n Thiosulfatlösung zurück (Verbrauch A ml 0,1 n Jodlösung).

2. Eine 0,1 n Kaliumbromat-Kaliumbromidlösung von bekanntem Volumen wird in einem Bromierungskolben etwa 0,5 n bis 1,0 n salzsauer gemacht. Aus dem freigesetzten Brom wird durch Zugabe der berechneten Menge Lauge Natriumhypobromit hergestellt. In diese Lösung wird ein gleichgroßes Volumen wie oben der zu untersuchenden Lösung pipettiert. Nach 1—2 min stellt man die ursprüngliche saure Reaktion wieder her, versetzt mit Kaliumjodid und titriert das dem überschüssigen Brom äquivalente Jod mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung zurück (Verbrauch B ml 0,1 n Bromlösung).

Berechnung. Sind den Sulfitionen x ml, den Thiosulfationen y ml der Jodlösung äquivalent so findet man: $x + y = A$; $x + 8y = B$, also $x = (8A - B)/7$ und $y = (B - A)\,7$. Statt jodometrisch kann man auch arsenometrisch titrieren.

Zusammenfassung

Zur Bestimmung von Sulfit und Thiosulfat nebeneinander wird folgendes Verfahren beschrieben: In einem aliquoten Teil der zu untersuchenden Lösung wird mit elementarem Jod oxydiert, wobei die Sulfitionen zwei Äquivalente, die Thiosulfationen ein Äquivalent Jod je Mol verbrauchen. In einem zweiten aliquoten Teil der zu untersuchenden Lösung werden die Ionen mit — aus $KBrO_3 + KBr$ hergestelltem — NaOBr oxydiert; die Sulfitionen verbrauchen dabei zwei Äquivalente, die Thiosulfationen acht Äquivalente Brom je Mol.

Literatur

[1] Brau, A.: Ann. Chim. analyt. Chim. appl. (3) **19**, 38 (1937). — [2] Charlot, G.: Ann. Chimie **27**, 153 (1945). — [3] Feit, W., u. K. Kubierschky: Chemiker-Ztg. **15**, 351 (1891). — [4] Hemmeler, A.: Ann. Chim. applicata **28**, 419 (1938). — [5] Kellner,

A., S. Szabo u. L. Szekeres: Magyar Kémiai Folyóirat **64**, 355 (1958). — [6] Kolthoff, I. M.: Pharmaz. Weekbl. **56**, 572 (1919). — [7] Kurtenacker, A., u. K. Bittner: Z. anorg. allg. Chem. **141**, 297 (1924); vgl. diese Z. **74**, 132 (1928). — [8] Kurtenacker, A., u. A. Fritsch: Z. anorg. allg. Chem. **117**, 262 (1921); vgl. diese Z. **67**, 63 (1925/26). — [9] Kurtenacker, A., u. R. Wollak: Z. anorg. allg. Chem. **161**, 201 (1927); vgl. diese Z. **74**, 132 (1928). — [10] Mayr, C., u. J. Peyfuss: Z. anorg. allg. Chem. **127**, 123 (1923); vgl. diese Z. **86**, 378 (1931). — [11] Mayr, C., u. I. Szentpály-Peyfuss: Z. anorg. allg. Chem. **131**, 203 (1924); vgl. diese Z. **86**, 379 (1931). — [12] Molnár, G. L., L. Szekeres u. M. Zergényi-Balásfalvy: Diese Z. **159**, 161 (1957/58). — [13] Lunge, G., u. J. H. Schmidt: Chem. Ind. **6**, 301 (1883). — [14] Lunge, G., u. D. Segaller: J. Soc. chem. Ind. **19**, 221 (1900). — [15] Pankhurst, K. G. A.: Chem. and Ind. **1942**, 74. — [16] Schulek, E., u. L. Maros: Magyar Kémiai Folyóirat **63**, 61 (1957); vgl. diese Z. **160**, 295 (1958). — [17] Solymosi, F., u. A. Varga: Magyar Kémiai Folyóirat **65**, 52 (1959). — [18] Szekeres, L.: Magyar Kémiai Folyóirat **64**, 357 (1958); vgl. diese Z. **169**, 150 (1959). — [19] Szekeres, L., M. Balásfalvy-Zergényi u. L. G. Molnár: Magyar Kémiai Folyóirat **64**, 96 (1958); vgl. diese Z. **165**, 374 (1959). — [20] Szekeres, L., u. Á. Kellner: Agrokém. és talajtan **5**, 241 (1956); vgl. diese Z. **158**, 438 (1957). — [21] Szekeres, L., u. M. Zergényi-Balásfalvy: Diese Z. **163**, 359 (1958). — [22] Vaseduva, A. R.: Sci. India **22**, 342 (1953). — [23] Wollak, R.: Diese Z. **77**, 401 (1929).

Prof. Dr. L. Szekeres, Budapest VII., Peterdy u. 12 (Ungarn)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Röntgenfluorescenzanalyse. S. Natelson und S. L. Bender[1] geben einen Überblick über die *Grundlagen und Instrumentation der Röntgenfluorescenzanalyse* und geben schließlich Anwendungsbeispiele zur Analyse *biologischer Substanzen* an. Die Verff. konnten 0,2 μg *Jod als Thyroxin*, das zuvor aus Blutserum mittels einer Aluminium-Silicatsäule isoliert worden war, mit einer Reproduzierbarkeit von $\pm$ 2% nachweisen. Ohne vorherige Anreicherung konnten in 0,02 ml *Serum 2 μg Phosphor, 20,1 μg Schwefel, 70,8 μg Chlor, 2 μg Calcium* und *3,6 μg Kalium* noch bestimmt werden.

[1] Microchemic. J. **3**, 19—34 (1959). Roosevelt Hospital, New York und Philips Electronics Inc. Mt. Vernon, N.Y. (USA). F. Rosendahl

Über die Anwendbarkeit der Röntgenstrukturuntersuchung nach dem Verfahren Debye-Scherrer zur Identifizierung der kristallinen Phasen in der chemischen Analyse berichten A. Janko und Z. Zagórski[1] an Hand einiger Beispiele. Bei der Analyse von Akkumulatorenbleipulver kann z. B. leicht die Gegenwart von PbO neben Pb-Metall entdeckt werden. Als Korrosionsprodukte werden an Akkumulatorenbleiplatten das PbO_2 und das $PbSO_4$ auf diesem Wege leicht gefunden. Auch die elektrolytischen Verfahren zur Gewinnung reiner Metalle in granulierter Form können durch die Röntgenuntersuchung der Produkte kontrolliert werden, was zur Verbesserung der Herstellungstechnologie führen kann [in „reinem" Cd wurde z. B. als Beimengung $Cd(OH)_2$, in „reinem" Cu wurde Cu_2O gefunden]. Große Vorteile kann die röntgenometrische Methode bei der Untersuchung und Analyse von

Mangandepolarisatoren für die Batterienindustrie mit sich bringen; die Schwierigkeiten, die der klassischen chemischen Analyse bei Auftrennung von verschiedenen Mn-Oxyden infolge deren Polymorphie im Wege stehen, sind mit Hilfe der Debye-Scherrerschen Untersuchungsweise leicht zu überwinden. Auch die neuerlich entdeckten höheren Ni-Hydroxyde [NiOOH, $Ni_3O_2(OH)_4$] und deren Gemische sind nur auf röntgenometrischem Wege analysierbar. Synthetisch hergestellte Standardsubstanzen können bei großer chemischer Reinheit und einheitlicher Zusammensetzung manchmal zum kleinen Teil abweichende strukturelle Ausbildung im Vergleich zu denselben Substanzen in dem zu analysierenden Material aufweisen, so daß in dieser Erscheinung die Quelle mancher Fehler beim Durchführen optischer Analysen (Spektralanalysen) zu suchen ist.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 561—566 (1958) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.). Zentrallab. f. Akkumulatoren und Batterien, Poznań (Polen). H. Hřivnáč

Spektralanalyse. „*Verfahren mit einmaliger Zugabe*" nennen J. Świętosławska und S. Held[1] eine Methode, mit deren Hilfe Spurengehalte sich auch dann spektrochemisch bestimmen lassen, wenn kein von dem interessierenden Spurenelement freies Grundmaterial verfügbar ist. Das Verfahren beruht auf folgenden Voraussetzungen: 1. Die Intensität J der Analysenlinie des gesuchten Elementes läßt sich durch $J = ac^b$ beschreiben, worin c die Konzentration x des Spurenelementes bzw. seine um die zugesetzte Menge z erhöhte Konzentration $(x + z)$ ist. 2. Die Koeffizienten a und b sind innerhalb des Bereiches von $c = 0$ bis $c = x = z$ konstant. 3. Der Zahlenwert von b ist bekannt (Bestimmung von b nach Gillis und Eeckhout[2]). Unter diesen Voraussetzungen ergibt sich der gesuchte Gehalt zu $x = z/(\sqrt[b]{I} - 1)$, worin I das Verhältnis der mit und ohne Zusatz gemessenen Linienintensitäten ist, $I = J_{x-z}/J_x$. Die Fehlerdiskussion zeigt, daß die Streuung des Verfahrens am kleinsten ist, wenn $2{,}5 \geqslant I \geqslant 1{,}8$ ist. Das Verfahren ist weitgehend frei von systematischen Fehlern.

In einer Fehlerdiskussion zum „Verfahren mit einmaliger Zugabe" zeigen J. Świętosławska und S. Held[3], daß man durch lineare Extrapolation des Intensitäts-Konzentrationsdiagrammes nur zu halbquantitativen Ergebnissen kommen kann, wenn der Zahlenwert des Koeffizienten b (vgl. vorstehendes Referat) nicht bekannt ist. Das gilt auch dann, wenn der Verlauf von $J = f(c)$ durch zahlreiche Meßpunkte gesichert ist.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 515—530 (1958) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. Allg. Chem. Warszawa (Polen). — [2] Gillis, J., u. J. Eeckhout: Spectrochim. Acta **5**, 409 (1953); vgl. diese Z. **145**, 190 (1955). — [3] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 531—541 (1958) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) H. Hartkamp

Spektrographische Bestimmung von spurenweisen Verunreinigungen in Lösungen im elektrischen Funken zwischen Metallelektroden. J. Czakow, T. Steciak und O. Szczerbińska[1] benutzen das „Copper-Spark"-Verfahren[2], bei dem je 50 μl der 1%igen Lösung des zu untersuchenden Materials in Salzsäure mittels einer Mikropipette auf die beiden zylinderförmigen Hilfselektroden (aus Kupfer oder Silber verfertigt; Elektrodenabstand 2 mm) aufgebracht, dort durch Erwärmung auf etwa 80° C bis zur Trockne abgedampft und danach mit Hilfe eines Feussner-Funkengenerators (12000 V; 1,5 μF; L = 0,02 mH) zur Emission gebracht werden. Das entstandene Spektrum wird durch den 0,004 mm-Spalt des Zeiss Q24-Spektrographs aufgenommen. Die Elektroden werden nach jeder Analyse in der Weise regeneriert, daß man sie nacheinander mit Salpetersäure, Salzsäure und Äthanol gut abwäscht und danach etwa 30 sec lang abfunkt. — Die quantitative Auswertung der

Spektrogramme kann visuell oder mikrophotometrisch auf Grund der Schwärzungsgradation der analytischen Linien vorgenommen werden. Dazu verarbeitet man vorher 2 Reihen von zweckmäßig verdünnten Standardlösungen (Lösung I enthält: As, Pb, Mn, Cd, Ni, Cr, Mg, Ca, Fe und Na; Lösung II: Ce, P, B, La, Ag, Al, Sn, Si, Cu, Be; Anfangskonzentration je 100 μg Element/ml in 1%iger Salzsäure) in der angeführten Weise unter Zugabe von 0,2 μg Mo (in Form von Ammoniummolybdat) als innerem Standard; mit demselben inneren Standard werden dann die untersuchten Lösungen versetzt und in ähnlicher Weise weiter verarbeitet. Der visuelle Vergleich kann unter Benutzung der „Standard Paper Density"-Skala[3] wesentlich beschleunigt werden, indem bei dieser Auswertungsart auf die Zugabe des inneren Standards verzichtet werden kann. — Die Reproduzierbarkeit der Bestimmungen beträgt im allgemeinen $\pm$ 3 bis $\pm$ 8%. — Nach der beschriebenen Methode können in 100 μl der zu untersuchenden Lösung etwa 0,1 μg Mg, Mn, La, Cd, Sn, Ni, Cr, Ca und Be, etwa 0,2 μg Ag und B, und etwa 0,4—1,0 μg der anderen genannten Elemente bei gleichzeitiger Gegenwart von PO_4^{3-}-Ionen (Konzentration von 10^{-7} bis 10^{-6} g/ml), SO_4^{2-}-Ionen (Konzentration von 10^{-6} g/ml) und J^--Ionen (Konzentration von 10^{-5} g/ml) nachgewiesen und bestimmt werden. Die Methode eignet sich auch zum Nachweis und Bestimmen der Transuranelemente (Pu, Np) in verschiedenen Lösungen.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 745—751 (1958). [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. Kernforsch., Akad. Wiss., Warszawa (Polen). — [2] Fred, M., N. H. Nachtrieb u. F. S. Tomkins: J. opt. Soc. America **37**, 279 (1947). — [3] Addink, N. W. H.: Spectrochim. Acta **4**, 30 (1950); Dikhoff, J. M., u. N. W. H. Addink: Mikrochim. Acta **1955**, 257; vgl. diese Z. **151**, 51, 196 (1956). M. Hřivnáč

Flammenphotometrie. G. Pietzka und H. Chun[1] geben einen *Überblick über die Störungen, die bei der quantitativen flammenphotometrischen Analyse auftreten können* und beschreiben zusammenfassend die aus der Literatur bekannten Möglichkeiten, wie Leitlinienverfahren, Additionsverfahren, Puffermethode u. a., mit denen Störeinflüsse eliminiert werden können. Darüber hinaus haben die Verff. die Substitutionsmethode, eine Erweiterung des Additionsverfahrens entwickelt. Diese Methode ist dann anwendbar, wenn durch eine Krümmung der Eichkurve das Additionsverfahren versagt und die Krümmung durch das nicht konstante Verhältnis Störelement zu Analysenelement, das bei der Herstellung von Eichproben durch Zumischungen vorliegt, hervorgerufen wird. Die Verff. suchen in diesen Fällen ein Substitutionselement, das sich ähnlich verhält wie das zu analysierende Element, so daß die beiden Elemente sich bei eventuellen Reaktionen gegenseitig vertreten können. Die Eichproben werden dann so hergestellt, daß die Summe der Molprozente von Analysen- und Substitutionselement in der Eichreihe konstant ist. Am Beispiel einer Calciumlösung, die als Störelement Aluminium, Titan oder Phosphat enthält und wo Strontium als Substitutionselement ausgewählt worden ist, demonstrieren die Verff. die Wirksamkeit der Methode.

[1] Angew. Chem. **71**, 276—283 (1959). Farbwerke Hoechst A.G., Frankfurt/M.-Höchst. F. Rosendahl

Zur automatischen Registrierung colorimetrischer Meßwerte bei Reihenanalysen (Fraktionen von Austausch-, Chromatographie-, Gegenstromverteilungskolonnen) dient eine von G. L. Miller und C. L. Cummings[1] beschriebene Anordnung. In Verbindung mit einem handelsüblichen Photometer (Lumetron, Modell 401-E) wird ein Brown-Recorder betrieben, dessen Schreibeinrichtung so umgebaut wurde, daß die Meßwerte intermittierend von Probe zu Probe registriert werden. An Stelle des linearen Schleifdraht-Potentiometers wurde ein logarithmisches Potentiometer

eingebaut, so daß unmittelbar die Extinktionswerte registriert werden. Einzelheiten der Konstruktion sind dem Original zu entnehmen.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 481—483 (1959). Quartermaster Res. Engng. Center, U.S. Army, Natick, Mass., and Insco Co., Groton, Mass. (USA). H. HARTKAMP

Gaschromatographie. H. W. JOHNSON jr. und F. H. STROSS[1] diskutieren ausführlich die *Bestimmung der Säulenwirksamkeit in der Gas-flüssig-Chromatographie.* Zur Erfassung der notwendigen Korrekturfaktoren, die vor allem durch das Volumen der Detektorzelle notwendig sind, werden umfangreiche theoretische Betrachtungen angestellt. Mit einem Gaschromatographen, der mit einem Ampullen-einlaßteil versehen ist, werden Messungen der Säulenwirksamkeit ausgeführt. Die Zonenbreite muß korrigiert werden durch Messen derselben ohne Trennsäule, Multiplikation mit einem vorher bestimmten Faktor und Subtraktion dieses Produktes von der gemessenen Zonenbreite.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 357—365 (1959). Shell Development Co., Emeryville, Calif. (USA). D. JENTZSCH

R. A. BAXTER und R. T. KEEN[1] erwähnen die Fertigstellung eines *Hochtemperatur-gaschromatographen*, der bis 445° C arbeitet. Im einzelnen wird über stationäre Phasen berichtet, die noch bis 450° C zu verwenden sind. Für 7 verschiedene Substanzen — *Apiezon L, Hochvakuumsiliconfett, Polyäthylen, Asphalte, Copolymere* (hergestellt aus *o-Dibrom-* und *m-Dichlorbenzol* in Toluol mit Überschuß an Kalium), *Polyphenyl-Teer I* (Molgewicht 800) und *Polyphenyl-Teer II* (Molgewicht 2100) — werden für das Substanzpaar *m- und p-Terphenyl* Daten über die Trennung angegeben. Die oberen Arbeitstemperaturen der aufgeführten Substanzen sind 350, 250, 300, 300, 325, 400 und 450° C. Für 13 hochsiedende aromatische Kohlenwasserstoffe werden relative Retentionszeiten bei den Arbeitstemperaturen 375, 430 und 445° C unter Verwendung des *Polyphenyl-Teers II* als stationäre Phase angegeben.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 475—476 (1959). North American Aviation, Conaga Park, Calif. (USA). D. JENTZSCH

Abhängigkeit der relativen Wärmeleitfähigkeit von Molekulargewicht und Struktur. Die vorliegenden Untersuchungen von A. E. MESSNER, D. M. ROSIE und P. A. ARGABRIGHT[1] stellen eine Weiterführung früherer Arbeiten[2] über die *quantitative gaschromatographische Analyse mittels Thermistor-Wärmeleitzellen* (Perkin-Elmer Gaschromatograph 154) dar. Nur in einem Fall wurde auch eine Hitzdraht-Wärmeleitkammer als Detektor benutzt. Trägergas war immer Helium. Zwischen der mit dem Thermistor gemessenen relativen molaren Wärmeleitfähigkeit und dem Molekulargewicht besteht innerhalb einer homologen Reihe eine lineare Abhängigkeit. Als Standardsubstanz wird Benzol benutzt. Der je Grammolekül Benzol erhaltene Detektorausschlag wird als 100 „Wärmeleitfähigkeitseinheiten" je Grammolekül bezeichnet und die anderen Substanzen auf diese Zahl bezogen. Wenn diese auf Benzol bezogenen relativen molaren Wärmeleitfähigkeiten in Abhängigkeit von den Molekulargewichten in Diagrammen aufgetragen werden, werden für jede homologe Reihe Geraden erhalten. — Die für *Kohlenwasserstoffe, Ketone, Alkohole, Essigsäureester* und *Äther* angegebenen Daten stimmen mit Ausnahme der ersten Glieder einer Reihe (z. B. Methan, Äthan, Methanol) innerhalb der Meßgenauigkeit mit dieser Linearität überein. Die relative molare Wärmeleitfähigkeit ist auch unabhängig von der Menge getrennter Substanz, dem Trägergasdurchfluß (gemessener Bereich 33—120 ml/min) und der Temperatur (30—160° C). Aus einigen Messungen wird abgeleitet, daß sich relative molare Wärmeleitfähigkeiten bei Verwendung von Thermistoren und Hitzdraht-Wärmeleitkammern

nicht unterscheiden. Während eines Chromatogrammes der Mischung aus der Bezugssubstanz Benzol und der Analysensubstanz müssen die Chromatographiebedingungen konstant gehalten werden. — Die relativen, auf Benzol (= 100) bezogenen molaren Wärmeleitfähigkeiten (*RMW*) einer beliebigen Substanz lassen sich nach der Gleichung

$$RMW = A + B \cdot \text{Molekulargewicht}$$

berechnen. Die Konstanten A und B werden für verschiedene homologe Reihen angegeben (Tabelle).

Tabelle

Homologe Reihe		Vermessener Bereich	
		A	*B*
n-Paraffine	C_1-C_3	1,04	20,6
	C_3-C_{10}	1,35	6,7
Methylparaffine	C_4-C_7	1,25	10,8
Dimethylparaffine	C_5-C_7	1,20	13,0
α-Olefine	C_2-C_4	1,20	13,0
Trimethylparaffine	C_7-C_8	1,16	13,9
Methylbenzole	C_7-C_9	1,16	9,7
Mono-n-alkylbenzole	C_7-C_9	1,06	17,9
Mono-sek-alkylbenzole	C_9-C_{10}	1,04	18,1
n-Ketone	C_3-C_8	0,861	35,9
Prim. Alkohole	C_2-C_7	0,808	34,9
Tert. Alkohole	C_4-C_5	0,808	34,9
Sek. Alkohole	C_3-C_5	0,857	33,6
n-Essigsäureester	C_2-C_7	0,841	37,1
n-Äther	C_4-C_{10}	0,886	43,3

[1] Analyt. Chemistry **31**, 230–233 (1959). Esso Res. and Engng. Co., Linden, N. J. (USA). — [2] Rosie, D. M., u. R. L. Grob: Analyt. Chemistry **29**, 1263 (1957); vgl. diese Z. **162**, 133 (1958). E. Bayer

M. Lefort und X. Tarrago[1] beschreiben *die gaschromatographische Bestimmung von Sauerstoff, Stickstoff und Stickstoffoxyd aus Mischungen von Stickstoff und seinen Oxyden.* Bei Proben von 10–500 µl wurde für Stickstoff und Sauerstoff ein maximaler Fehler von ± 4 µl erreicht. Für Mischungen, die 10–500 µl Stickstoff und 50–500 µl Stickstoffmonoxyd enthielten, ergab sich für das letztere bei einem Gehalt von 50–150 µl ein maximaler Fehler von ± 20 µl und von ± 6 µl für 150 bis 500 µl. Die Retentionszeiten betrugen 173 sec für Sauerstoff, 300 sec für Stickstoff und 400 sec für Sauerstoff. Die quantitative Analyse von Stickstoffoxyd war schwierig, weil ein Teil desselben in der Säule sehr fest gebunden ist und erst nach mehr als 2 Std unter den gewählten Bedingungen eluiert wird. Um dies zu vermeiden, wird die Säule vor der Analyse mit Stickstoffoxyd gespült (4 mal 200 µl). Innerhalb der folgenden 3 Std erhält man dann reproduzierbare Werte. – *Arbeitsweise.* Als Apparat wurde der von Griffin & George benutzt. Die Säule hatte einen Durchmesser von 8 mm, sie war 3,2 m lang. Die Füllung bestand aus Aluminiumcalciumsilicat (ähnlich dem Molekularsieb von Linde Typ 5A), eingefüllt mit einer Dichte von 0,33 g/ml. Die Aktivierung wurde durch Erwärmen auf 350 °C durchgeführt. Als Trägergas wurde Wasserstoff mit 1,4 l/Std bei 86° C Säulentemperatur verwendet. Der Brückenstrom der Wärmeleitfähigkeitszellen betrug 175 Milliamp.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **2**, 218–220 (1959). Fac. Sci. Paris à Orsay (Frankreich). D. Jentzsch

Papierelektrophorese. N. H. MARTIN[1] bespricht die Faktoren, welche die Genauigkeit, Reproduzierbarkeit und Trennungsschärfe von Analysen mittels Elektrophorese in einem stabilisierenden Medium (Zonenelektrophorese) beeinflussen. Die Ausführungen beziehen sich speziell auf Papierelektrophorese, da Papier das am häufigsten angewandte Medium ist. Als Medien werden noch Celluloseacetat, Stärke- und Agar-Gel genannt. Besprochen wird unter anderem der Einfluß der Stabilität der elektrischen Bedingungen im Versuchsfeld, des Elektrodenmaterials, der Stabilität der Pufferkonzentration und der Temperatur. Es folgt die Beschreibung eines den üblichen Anforderungen entsprechenden, vom Verf. entwickelten Papierelektrophoresegerätes, sowie ein kurzer Hinweis auf die Auswahl des Papieres, der Pufferlösung und der Anfärbetechnik.

[1] Analyst 84, 89—94 (1959). St. George's Hosp., London (England). L. KILLER

Bei der quantitativen Auswertung von Papierelektropherogrammen durch Remissionsmessungen können nach Beobachtungen von L. STRAUCH[1] die Meßwerte dadurch erheblich verfälscht werden, daß die im Pherogramm enthaltenen Substanzen nicht gleichmäßig über den Papierquerschnitt verteilt sind, daß also ein einseitiges Konzentrationsgefälle besteht. Solche Konzentrationsgefälle werden durch vertikale (und horizontale) Pufferströmungen hervorgerufen, die bei der Herstellung der Elektropherogramme infolge einseitiger Kühlung und bei der nachfolgenden Trocknung auftreten können. Der Verf. verwendet daher zur Herstellung von *Eiweiß-Elektropherogrammen (Serum)* das folgende *Verfahren*. Die Papierstreifen (Schl. & Sch. Nr. 2043a oder Whatman Nr. 1) im Format 2×43 cm werden nach Aufbringen der Substanzen mit Veronalpuffer (p_H 8,60) befeuchtet, zwischen Filterpapierbogen abgetrocknet und in die Elektrophoresekammer eingelegt, die je einen flachen Wasserkühler oberhalb und unterhalb des Papierstreifens enthält (Abbildung im Original). Die Elektrophorese wird während 20 Std bei 140 V und 0,15 Milliamp./cm und bei einer Temperatur von 16—18° C in der feuchten Kammer durchgeführt. Anschließend werden die Streifen 10 min lang in einer Lösung fixiert, die 50 g Quecksilber(II)-chlorid und 30 ml 2 n Salzsäure im Liter enthält, danach 10 min lang in fließendem dest. Wasser gewaschen. Die nassen Streifen werden dann mit Amidoschwarz 10B gefärbt und der überschüssige Farbstoff mit 1%iger Essigsäure bei 80° C entfernt, bis der substanzfreie Untergrund fast weiß ist. Die Streifen werden an der Luft getrocknet und reflektometrisch ausgewertet. Der Verf. verwendet dazu das Double Beam Recording Reflectance Densitometer Modell 2 SR der Fa. Joyce, Loebl and Co., Newcastle/Tyne, England. Mit dem beschriebenen Verfahren werden vertikale und horizontale Konzentrationsgefälle vermieden, so daß die Vorteile der Remissionsmessung gegenüber der Transparenzmessung ausgenutzt werden können.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 619—625 (1958). Inst. „Josef Stefan", Lubljana (Jugoslawien). H. HARTKAMP

Ein Gerät zur direkten Registrierung des Extinktionsvorlaufes an papierchromatographischen Flecken oder an Zonen in Elektropherogrammen wird von J. BARROLLIER, J. HEILMANN und E. WATZKE[1] beschrieben. Das Gerät bedient sich eines üblichen Densitometers mit einem Spiegelgalvanometer als Anzeigeinstrument und einem Nachlaufschreiber, der synchron mit dem zu vermessenden Chromatogramm bzw. Pherogramm läuft. Das vom Galvanometerspiegel kommende Strahlenbündel (Lichtzeiger) wird halbiert; eine Hälfte zeigt in bekannter Weise die Durchlässigkeit an; die andere Hälfte steuert den Nachlaufschreiber, indem sie an einem Kurvenspiegel aus blank verchromtem Stahlband reflektiert wird, dessen Krümmung empirisch so eingerichtet wird, daß der Ort der Lichtmarke auf der linearen

Extinktionsskala den Extinktionswert angibt. Auf diese Weise können Extinktionen zwischen 0 und 1 gemessen werden. Zur Eichung und Justierung benutzen die Verff. einen Stufenkeil aus Lupolenfolie, die in mehreren Lagen treppenförmig übereinander gelegt und verschweißt wurde (Messung bei $\lambda = 500$ mμ). — Die bei der Messung mit der beschriebenen Einrichtung resultierenden Kurvenzüge werden durch Ausschneiden und Wägen planimetriert. Wie die Verff. am Beispiel des Farbstoffes Neucoccin zeigen, sind die Flächengrößen mit einiger Genauigkeit den eingesetzten Substanzmengen proportional, sofern die Transparenz des Papieruntergrundes unverändert ist. Wegen des Einflusses der Transparenz auf die gemessenen Bandenflächen bezieht man sich auf die an einem Bezugsflecken im gleichen Chromatogramm mit bekannter Farbstoffmenge gemessene Flächengröße. Die Verff. teilen einige Resultate von *Messungen an Aminosäurechromatogrammen mit*. Die Einzelheiten des Meßverfahrens möge man dem Original entnehmen.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **1**, 434—445 (1958). Hauptlaboratorium der Schering AG., Berlin-West. H. Hartkamp

Der Apparat zur kontinuierlichen papierelektrophoretischen Trennung von Stoffen, den J. Kowalczyk[1] beschreibt, stellt eine Verbesserung bekannter Vorrichtungen dar. Der Apparat erfüllt nach den Angaben des Verf. folgende Bedingungen: Konstanz des elektrischen Feldes, konstante Fließgeschwindigkeit der Pufferlösung, Gleichheit der auf das Papier aufgetragenen Mengen der zu analysierenden Proben, Konstanz der p_H-Werte und der Temperatur. Der Bogen des chromatographischen Papiers ist in einem Vinidur-Rahmen befestigt; die Elektroden (aus Pt-Draht) sind an die Seitenränder des Papierbogens angedrückt, der obere Rand des Papiers taucht in eine Rinne mit der Pufferlösung ein; der untere Rand des Papiers ist in spitzige Zungen geteilt, unter denen sich die Gefäße zur Abnahme der getrennten Komponenten des elektrophorierten Materials (gewöhnlich Eiweißstoffhydrolysat) befinden. Als Stromquelle dient ein Gleichrichter mit Stabilisator (bis 350—400 V und 100 Milliamp.). Zum Aufbringen der zu untersuchenden flüssigen Proben auf das Papier dient eine Dosierungseinrichtung, die mit einem an die Papieroberfläche reichenden Baumwoll- oder Papierdocht versehen ist. Alle Bestandteile der Apparatur sind in einem hermetisch verschließbaren Vinidur-Schrank untergebracht, über dessen schiefgestellte Hinterwand Wasser zwecks gleichmäßiger Klimatisation und Feuchthaltung der Arbeitsatmosphäre fließt. Die Einzelheiten im Aufbau der Apparatur sind in einer Reihe von Abbildungen veranschaulicht. Der Apparat kann zur Trennung von anorganischen Ionen, Aminosäuren und Proteinen dienen.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **2**, 273—280 (1957) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Chem.-bakteriol. Zentrallab., Mediz. Akad., Gdańsk (Polen). M. Hřivnáč

Methoden zur Endpunktsermittlung bei potentiometrischen Titrationen hat J. Minczewski[1] am Beispiel der Titration von 0,04 n Phosphorsäure mit 0,1 n Natronlauge mit Hilfe der Glas- und Kalomelelektrode vergleichend geprüft. Die Maßflüssigkeit wurde in verschieden großen Volumenanteilen ΔV (0,1; 0,25; 0,5 und 1,0 ml) zugefügt. Die Ermittlung der Inflektionspunkte (Titrationsendpunkte) geschah rechnerisch (Methoden von Gran[2] und Hahn[3]) oder zeichnerisch (gewöhnliche graphische Methode der zwei Parallelen, Maximum der I. bzw. II. Ableitung der Titrationskurve). Alle Ergebnisse wurden statistisch ausgewertet. Die Genauigkeit der Endpunktsbestimmung wurde in Beziehung gesetzt zur Größe der Reagenszusätze (ΔV) und zur Größe des Potentialsprunges (ΔE in Millivolt). Aus den Versuchen geht deutlich hervor, daß die Richtigkeit der Ermittlung des Titrationsendpunktes in erster Linie von der Größe ΔV und erst in zweiter Linie von ΔE abhängt.

Bei Anwendung der Methoden von GRAN und HAHN kann die Titration mit Maßflüssigkeitszusätzen ΔV von 0,25 ml und selbst 0,50 ml durchgeführt werden, ohne daß der Titrationsfehler $\pm$ 0,2 ml überschreitet. Dies gilt für alle Werte des Potentialsprunges von $>$ 250 mV. Beim Potentialsprung im Äquivalenzpunkt von nur 50—150 mV kann eine Genauigkeit von 0,3—0,4 ml nur bei Verwendung des Granschen oder Hahnschen Auswertungsverfahrens erreicht werden, während für alle anderen Auswertungsweisen viel größere Titrationsfehler (bis $>\pm$ 1,0 ml) entstehen. Der Wert des Titrationsendpunktes hängt also sehr von der Art seiner Feststellung ab. Bei der Titerstellung der benutzten Maßlösung und bei der eigentlichen Titration müssen immer die gleiche Ausführungs- und Bewertungsweise angewandt werden.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 453—462 (1958) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Polytechnik. Warszawa (Polen). — [2] GRAN, G.: Acta chim. scand. **4**, 559 (1950); Analyst **77**, 661 (1952); vgl. diese Z. **134**, 124 (1951/52). — [3] HAHN, F. L.: Anal. chim. Acta **11**, 396 (1954). M. HŘIVNÁČ

Coulometrie. *Über die notwendigen Korrekturen bei der coulometrischen Analyse mit kontrolliertem Potential* haben L. MEITES und S. A. MOROS[1] in einer eingehenden Untersuchung berichtet. Unterschieden werden der Ladestrom und der Faraday-Strom bei Coulometrie einer Leitsalzlösung, sowie der „kinetische" und der „induzierende" Strom bei Coulometrie in Abwesenheit der zu bestimmenden Substanz, wobei der erstere Ausdruck der primären Elektrodenreaktion ist, letzterer aber die Reaktion anzeigt, die erst durch die Reduktion oder Oxydation in die Wege geleitet wird. Sämtliche 4 Arten werden an typischen Beispielen erläutert. Die Anwendung der Korrekturen wird eingehend diskutiert und ist zusammengefaßt auch als „Untergrund-Korrektur" behandelt.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 23—28 (1959). Polytechn. Inst., Brooklyn, N. Y. (USA). K. CRUSE

R. ROSSET und B. TRÉMILLON[1] haben von einer Untersuchung der Stromspannungskurven ausgehend[2] eine *coulometrische Titration* ausgearbeitet, nach der *Perchlorsäure und Essigsäure nebeneinander* titriert werden können. Ausgenutzt wird, daß sich beide Säuren in 85%igem Aceton bei verschiedenen Potentialen reduzieren lassen. Gearbeitet wird mit konstantem Strom (10 Milliamp.) mit einer Platinkathode (8 × 8 mm) gegen eine durch Glasfritte getrennte Silberanode in 1 n Natriumchloridlösung. Die Endpunktsanzeige erfolgt an 2 Platinelektroden entweder bei Anlegen von 100 mV oder besser von nur 10—15 mV oder bei konstantem Strom von 5,4 μA. In jedem Fall sind beide Äquivalenzpunkte einwandfrei ablesbar. Die Ablesung bei Polarisation mit konstantem Strom führt besonders schnell zu konstanten Polarisationsspannungen und ist daher bei schnellen Titrationen günstiger. Gehalte von je 0,001 m werden auf 1% genau erfaßt.

[1] Bull. Soc. chim. France **1959**, 139 -144. Ecole Sup. de Phys. et de Chim. Ind., Paris (Frankreich). — [2] Bull. Soc. chim. France **1959**, 135. K. CRUSE

Polarographie. *Anwendung rotierender Platinelektroden in der polarographischen Analyse.* M. B. BARDIN, JU. S. LJALIKOV und V. S. TEMJANKO[1] stellen fest, daß zur polarographischen Analyse statt Drahtelektroden rotierende, scheibenförmige Pt-Mikroelektroden verwendet werden können. In Übereinstimmung mit der Gleichung von B. G. LEVIČ[2] sind die Diffusionsströme der Konzentration und der Quadratwurzel aus der Winkelgeschwindigkeit der Elektrode proportional. Mit Hilfe der scheibenförmigen Elektrode registrierte Halbwellenpotentiale sind mit einem Fehler von $\pm$ 3% behaftet, wenn die zentrale Lage der Elektrode sich von

Versuch zu Versuch nicht ändert. Die beschriebene Elektrode kann auch bei der Durchflußpolarographie mit Erfolg angewendet werden, was besonders für die automatisierte Analysenkontrolle Bedeutung hat.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 24—27 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.). Univ. Kischinev (UdSSR). — [2] Levič, G. B.: Physikalisch-chemische Hydrodynamik Akad. Wiss. SSSR, Moskau, 1952. O. Gautsch

Die Verwendung der differentiellen Polarographie zur Registrierung der Konzentrationsänderungen im Eluat chromatographischer Säulen beschreiben W. Kemula, S. Brzozowski und K. Butkiewicz[1]. Es werden zwei gleiche chromatographische Säulen verwendet, von denen eine als Trennsäule und die andere als Vergleichssäule dient. Die Messung erfolgt mit zwei polarographischen Tropfelektroden von gleicher Tropfdauer und Tropfenmasse. Zur Erniedrigung des Kapazitätstromes wird noch ein mechanischer Tropfenabreißer nach Zagórski eingeschaltet. Durch eine Säule wird das zu untersuchende Eluat, durch die andere reines Waschmittel geführt; dabei müssen die Durchflußgeschwindigkeiten beider Flüssigkeiten auf den gleichen Wert eingestellt werden. Infolge der Gleichwertigkeit beider Tropfelektroden bleiben die elektrischen Ströme in beiden Zellen beim Durchfluß von nur reinem Waschmittel gleich und auch der Diffusionsstrom der Sauerstoffreduktion wird auf diese Art kompensiert. Beim Eintritt der analysierten Substanz mit dem Eluat in die Meßzelle kommt es zur entsprechenden Reduktionsreaktion an der einen Tropfelektrode, was einen Ausschlag des in Brücke geschalteten registrierenden Galvanometers zur Folge hat. Als Füllung für die chromatographischen Säulen wird mit einem organischen Lösungsmittel (gewöhnlich mit n-Heptan) gequollenes Gummipulver verwendet[2]. — *Arbeitsweise.* Nach dem Öffnen der Waschflüssigkeitszufuhr und nach der Gleichstellung der Durchflußgeschwindigkeiten in beiden Säulen, was die Einstellung des Galvanometers in die Nullage zur Folge hat, wird in jeder Zelle getrennt die unkompensierte O_2-Reduktionswelle gemessen. Bei gefundener Differenz wird die Kompensation durch die Gleichstellung der Hg-Tropfgeschwindigkeit erzielt. Wenn die richtigen Arbeitsbedingungen der Apparatur so eingestellt sind, wird die elektrische Ausrüstung auf „Messen" umgeschaltet und auf die Trennsäule wird das zu untersuchende Substanzgemisch aufgebracht. — Auf die geschilderte Art kann leicht die im ganzen zuverlässige Trennung des Gemisches von *2,4- und 2,5-Dinitrochlorbenzol* (in Mengen von 0,05 mg bzw. 0,1 mg) erreicht und registriert werden. (Waschflüssigkeit: n-Heptan + 77%iges Methanol; Säulenhöhe 20 cm; Strömungsgeschwindigkeit des Eluats 7—10 ml/Std.) Die Vergleichssäule kann auch einfach durch eine mit der Waschflüssigkeit gefüllte Bürette ersetzt werden, aus der diese Flüssigkeit mit derselben Geschwindigkeit wie aus der Säule in die Vergleichszelle strömt. Als Grundelektrolyt wird für alle Fälle die NaBr-Lösung empfohlen. Die Kompensation der O_2-Reduktionswelle ist besonders streng auszuführen, wenn die Waschmittel Flüssigkeiten enthalten, die den Sauerstoff gut lösen (z. B. Alkohole).

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 489—494 (1958) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.). Univ. und Akad. Wiss., Warszawa (Polen). — [2] Kemula, W., u. K. Butkiewicz: Chem. analit. (Warszawa) **1**, 56 (1956); vgl. diese Z. **163**, 124 (1958).
M. Hřivnáč

In einer umfassenden Übersicht berichten T. Takahashi, H. Shirai und E. Niki[1] über Ergebnisse zur *Anwendung der Polarographie mit dem Wechselstrom-Brücken-Polarograph* nach E. Niki[2]. Das Gerät wird im Prinzip und bezüglich seiner Funktion beschrieben; die Linearität seiner Anzeige zur Leitfähigkeit der Meßstrecke wird am Experiment belegt. Ausführlich behandelt wird die

Analyse von Metallionen, speziell auch der Einfluß der Leitsalze auf das Polarogramm von Cd, W^{VI}, Ti^{IV} und Mo^{VI} in Phosphorsäure, von Cd und In^{III} in Kaliumhalogenidlösungen und von Ni und Zn in Kaliumrhodanidlösung, ferner die Polarographie von Chelaten des Cd, Cu, Pb, Zn und Fe. Die Eichkurve für den Nachweis von Pb wird ausführlich für die Lösung in Phosphorsäure, in Salpetersäure, Kaliumnitratlösung, Salzsäure und in Kaliumchloridlösung untersucht, entsprechend für Cd in KSCN-, KCl-, KNO_3-, KBr- und NH_4Cl—NH_4OH-Lösung sowie in Phosphorsäure und schließlich für In in KNO_3-, KCl- oder HCl-Lösung. Ein umfangreicher Abschnitt ist dem Sauerstoffeinfluß gewidmet, der ebenfalls für die Bestimmung von Cd, Pb, In und Zn in verschiedenen Leitsalzlösungen untersucht ist, ebenso wie der Einfluß des Sauerstoffs auf die Spitzenhöhe und Spitzenlage in Abhängigkeit von der Leitsalzkonzentration. Zur Sauerstoffentfernung wird Stickstoff empfohlen, da bei Verwendung von Wasserstoff in gewissen Fällen deutliche Beeinflussungen der Spitzenhöhe beobachtet werden. Auch die Beeinflussung der Eichgeraden durch gelösten Sauerstoff wird diskutiert.

[1] Rep. Inst. industr. Sci. Univ. Tokyo **8**, 122—169 (1959). Inst. Ind. Sci., Univ. Tokyo (Japan). — [2] Takahashi, T., u. E. Niki: Talanta **1**, 245 (1958); vgl. diese Z. **169**, 35 (1959). K. Cruse

J. Krugers[1] hat eine Verbesserung der Meßtechnik bei der Methode der *derivativen Polarographie* von M. Ishibashi und T. Fujinaga[2] mitgeteilt, die im wesentlichen in einem Ersatz des rotierenden Kommutators mit seinen 6 Kollektoren durch Transistoren besteht, wodurch nicht allein reproduzierbare Kontaktgabe sichergestellt ist, sondern auch ein konstanter Kontaktwiderstand. Außerdem ist die wählbare Frequenz nicht mehr durch die Umdrehungszahl des Kommutators begrenzt. Die gesamte neue Schaltung ist im einzelnen angegeben. Die Funktion des Gerätes ist an Aufnahmen zur Abhängigkeit der Spitzenhöhen von der Frequenz bis zu 100 Hz in $5 \cdot 10^{-4}$ m Zinksulfatlösung und in $3{,}75 \cdot 10^{-4}$ m Cadmiumchloridlösung, beide in 0,2 n Kaliumchloridlösung, demonstriert.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 444—447 (1959). Univ. Amsterdam (Holland). — [2] Bull. chem. Soc. Japan **25**, 68 (1952). K. Cruse

Über die direkte Polarographie von Extrakten berichten Z. Zagórski und M. Cyrankowska[1] am Beispiel der *Bestimmung von Kupfer und Blei in Eisen-Cadmium-Massen von aktiven Akkumulatoren*. Man extrahiert die Diäthyldithiocarbaminate mit Tetrachlorkohlenstoff und polarographiert die Extrakte. Unter Umständen empfiehlt sich auch das Ausschütteln eines Extraktes nichtwäßriger Art mit Wasser zur Trennung von organischen Begleitsubstanzen.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 495—500 (1958) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Lab. f. Accumulatoren u. Zellen, Poznań, Posen (Polen). K. Cruse

Amperometrische Titration ohne angelegte Spannung. E. Michalski[1] weist nachdrücklich darauf hin, daß sich die amperometrische Titration in vielen Fällen auch ohne Anlegen einer Polarisationsspannung anwenden läßt und hebt als Beispiele hierfür die Titration von Jodiden, Silberionen, Quecksilberionen, Wismut, Thallium und Calcium hervor. Auch die Bestimmung des Gehaltes von Oxalsäure, Weinsäure und Citronensäure mit Cerperchlorat als Oxydans ist nach dieser Methode ausgeführt worden.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 423—430 (1958) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Univ. Łódź (Polen). K. Cruse

Über eine neue Auffassung der „Dead stop"-Methode. G. Dušinsky[1] hebt unter Hinweis auf frühere Untersuchungen[2] hervor, daß sich die Dead stop-Methode in sehr viel größerem Rahmen als Analysiermethode verwenden läßt, wenn man im Gegensatz zu den Angaben von C. W. Foulk und A. T. Bawden[3] große Polarisationsspannungen anlegt. So läßt sich z. B. die Fällungstitration eines Alkaloids mit Kaliumcyanoferrat(II)-lösung bei Gegenwart von etwas Cyanoferrat(III) bei 50 mV nicht, wohl aber mit 500 mV Polarisationsspannung ausgezeichnet ausführen. Wird eine ausreichende Spannung angelegt, dann lassen sich sogar aromatische Amine mit Natriumnitritlösung titrieren (Diazotierung), Formaldehyd auch sehr genau mit Hydroxylaminlösung und z. B. auch die Oximierung als Titrationsreaktion ausnützen. Bei 700—1000 mV sind auch argentometrische Fällungen durch Titration nach der Dead stop-Methode auswertbar. Wird Jod zugefügt, so können die einzelnen Halogenide mit nur 50 mV auch nebeneinander bestimmt werden, Jodide sogar neben dem 8000fachen Chloridgehalt. Hingewiesen wird auch auf die Eignung der Methode zur Bestimmung von Phenothiazinderivaten (Largactil, Diparcol) durch Titration mit Cer(IV)-Lösung.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 445—451 (1958). Staatl. Inst. Arzneimittelforsch., Bratislava (ČSR). — [2] Chem. Zvesti **9**, 149 (1955); **12**, 213 (1958); Pharmazie **12**, 309 (1957); Československ. Farmac. **6**, 302 (1957); vgl. diese Z. **161**, 224, 229 (1958); **166**, 450 (1959). — [3] J. Amer. chem. Soc. **48**, 2045 (1936); vgl. diese Z. **86**, 260 (1931). K. Cruse

Über anodisch-chronopotentiometrische Messungen an festen Elektroden für Übergangszeiten unter 1 sec, speziell unter dem Gesichtspunkt der erreichbaren Genauigkeiten bei Bestimmung von *Anthracen in Acetonitril* (0,1 m an $NaClO_4$) und von *Sulfanilamid in 1 m Perchlorsäure* berichten J. D. Voorhies und N. H. Furman[1]. Gearbeitet wird in einer 100 ml-Zelle an einer Platindrahtelektrode von $0{,}2 \times 2$ cm, deren Potential gegen die gesätt. Kalomelelektrode gemessen wird. Die Hilfselektrode ist ebenfalls aus Platin. Das Chronopotentiogramm an der sorgfältig vorbehandelten Platinelektrode (Chromsäure, Wasser, 90 sec Belassen in der zu untersuchenden Lösung vor Beginn) wird mit einem Oscillographen aufgenommen und photographiert. Die Übergangszeiten werden auf dem Leuchtschirm von 4,5 cm Durchmesser auf $\pm$ 0,5% genau, d. h. $\tau^1/_2$ auf 0,2% genau abgelesen. Während bei etwa 10^{-4} m Lösungen von Anthracen und bei Elektrolyse mit 110 -230 μA $\tau^1/_2$ von etwa 2—3 um 1—3,5% variiert, wird in 10^{-3} m Lösungen bei Elektrolyse mit 3,2 mA, auch in $2 \cdot 10^{-4}$ m Lösung mit 890 μA für $\tau^1/_2$ von 0,5 -0,6 ein Fehler von nur 0,4—0,6% (in $2 \cdot 10^{-4}$ m Lösung von 0,74%) erhalten, d. h. eine deutliche Verbesserung der Ergebnisse. Hingewiesen wird auf zwei Vorteile bei Verwendung von Acetonitril als Lösungsmittel: Die infolge der großen Diffusionsgeschwindigkeit ($D = 6{,}6 \cdot 10^{-5}$ cm²/sec) erhöhte Empfindlichkeit und der geringe Temperaturkoeffizient von etwa 0,8% für $\tau^1/_2$ in 10^{-3} m Lösung. Messungen an Sulfanilamid bestätigen diese bei kurzen Übergangszeiten erreichbare höhere Genauigkeit. — Die Abhängigkeit der Übergangszeit-Konstante von der Übergangszeit bzw. von der Konzentration wird im Hinblick auf die Bedeutung für den Diffusionsmechanismus erörtert.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 381—384 (1959). Univ. Princeton, N. J. (USA).
K. Cruse

Über die Auswahl von Bimetallelektroden für potentiometrische Titrationen in der Argentometrie. K. Ueno und T. Tachikawa[1] haben in Versuchen gezeigt, daß sich die Bimetalle Pt-Ni, Pt-Ag, Pt-W und Pt-Sb als Elektroden bei potentiometrischen Titrationen von Halogeniden mit Silbernitrat gut eignen. Bei Titration

von Natriumchlorid werden am Äquivalenzpunkt für 0,1 und 0,01 n Lösungen Potentialänderungen von etwa 50 mV beobachtet (bezogen auf 1 ml Maßlösung), bei Pt-Ni und Pt-Ag als ein Abfall, bei den anderen als ein Anstieg. Bei KBr-Titrationen ist Pt-Ni am besten geeignet, für KJ ebenso auch Pt-W und Pt-Sb, die dann alle Potentialanstiege zeigen. Adsorption der Fällungen an den polierten Oberflächen führt zu unsicheren Potentialeinstellungen.

[1] Jap. Analyst 7, 757—761 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Muroran Univ. of Engng. (Japan). K. Cruse

Silber-Silberchloridelektrode. J. T. Stock[1] schlägt die Verwendung der in Abb. 1 wiedergegebenen *Silber-Silberchlorid-Elektrode* mit Asbestfadenbrücke vor. Läßt man das untere Ende des Glaskörpers in der Flamme bis auf 1 mm zusammenfallen, setzt dann den Asbestfaden (0,5 × 10 mm) ein, erwärmt wieder und quetscht mit der Zange zusammen, so entstehen bei nicht zu starkem Zangendruck Diaphragmen mit nur 3—5 KΩ Widerstand und mit einer Durchlässigkeit von nur 0,03—0,05 ml/Std bei 10 cm Flüssigkeitshöhe. Bei stärkerem Zangendruck können auch Durchlässigkeiten von nur 0,01 ml/Std erhalten werden, doch steigt dann der Widerstand auf etwa das Fünffache.

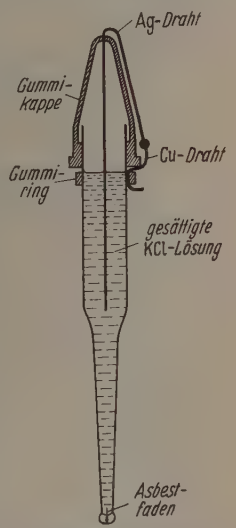

Abb. 1. Silberchloridelektrode nach Stock

[1] Chemist-Analyst 48, 8—9 (1959). Univ. Storrs Conn. (USA). K. Cruse

Über voltammetrische Messungen an einer Aluminiumelektrode, die aus Draht (0,8 mm) gefertigt, 5—10 mm lang und vor jedem Versuch in warmer alkalischer Cyanidlösung gebeizt, dann in Chromschwefelsäure bei 80° C gereinigt ist, haben N. Dumontier-Goureau und B. Trémillon[1] berichtet. Zur Untersuchung der p_H-Abhängigkeit der Stromspannungskurven in Clark-Lubs-Pufferlösungen wird der Sauerstoff durch Stickstoff vertrieben (10—15 min). Analoge Messungen werden dann in den mit Sauerstoff gesättigten Lösungen und — für p_H 1 und 3 — in fluoridhaltigen, aber wieder sauerstofffreien Lösungen ($4 \cdot 10^{-3}$ m) ausgeführt. Die Resultate werden eingehend diskutiert. Das Potential der Aluminiumelektrode ist dem p_H-Wert der Lösung nicht linear proportional, die Elektrode nimmt vielmehr infolge Passivierung ein wenig stabiles gemischtes Potential an. Fluorid kann in Pufferlösungen vom p_H-Wert 3 mit Thoriumnitratlösung gegen die kurzgeschlossene Platinelektrode amperometrisch titriert werden. Der Diffusionsstrom ändert sich dem Fluoridgehalt proportional und sehr empfindlich.

[1] Bull. Soc. chim. France **1959**, 132—135. École Physique Chimie, Paris (Frankreich). K. Cruse

Eine neue, sehr gut reproduzierbar arbeitende Graphitelektrode für voltammetrische Messungen wird von J. B. Morris und J. M. Schempf[1] beschrieben. Die Verbesserung gegenüber der mit Wachs imprägnierten Elektrode nach S. S. Lord jr. und L. B. Rogers[2] beruht vor allem auf der Imprägnierung, für die folgende *Vorschrift* angegeben wird. Der 15 cm lange Graphitstab (6 mm) wird in einem im Ölbad auf 125 + 1° C temperierten Glas mit Ceresinwachs-Füllung 4 min nach dem Einsetzen einem Vakuum von 25 mm Hg unterworfen (8 min).

so daß der Graphitstab im wesentlichen gasfrei und bei Aufheben des Vakuums in allen Poren von Wachs durchsetzt wird. Der Stab wird dann nach Abtupfen sofort mit einer Mischung aus Glyptal GE1201 (rot) mit Verdünner im Verhältnis 1:1 bestrichen und getrocknet. Vor Gebrauch wird die Bodenfläche durch Abdrehen gesäubert. — Bei Versuchen mit 3 verschiedenen Elektroden werden in 1 m Lösung von Hexacyanoferrat(III) und Hexacyanoferrat(II) in 0,5 m Kaliumchloridlösung bei Polarisation von + 0,4 bis 0 V (74 mV/min) auf 1,4% reproduzierbare Spitzenhöhen und innerhalb 2 mV reproduzierbare Halbstufenpotentiale dieser Spitzen gewonnen, wenn die Polarisation 1 min nach dem Eintauchen der Elektrode begonnen wird. Die Elektrode ist in Clark-Lubs-Pufferlösungen vom p_H-Wert 1—10 und nach Entgasen mit Stickstoff (15 min) über einen Polarisationsbereich von 2,6—2,7 V verwendbar, sie arbeitet im Redoxsystem Hexacyanoferrat(III)/(II) reversibel. Die Spitzenhöhe wächst mit der Wurzel der Polarisierungsgeschwindigkeit, das Halbstufenpotential wird hierbei nicht betroffen. — In ersten Versuchen wird auch über die Reduktion von Silber und Kupfer(II) in verschiedenen Leitsalzlösungen berichtet, ebenso über Versuche mit Chinon und Hydrochinon.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 286—291 (1959). State Univ., Univ. Park, Pa. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **26**, 284 (1954); vgl. diese Z. **144**, 196 (1955). K. Cruse

Zur halbquantitativen Bestimmung einiger in sehr kleiner Menge in radioaktiven Präparaten vorhandenen inaktiven Elemente (wie z. B. Cu, Ni, Co) haben J. Minczewski und A. Fołdzińska[1] die Technik der Chromatographie an imprägnierten Papieren in der Weise modifiziert, daß sie anstatt Papier Baumwollzwirne nach geeigneter Vorbereitung als „chromatographische Säulen" benutzen. Dieses Material kann auch als Adsorbens für mikrochromatographische Trennungen verwendet werden. — *Vorbereitung der Zwirne.* Die auf etwa 20 cm Länge zerschnittenen Zwirnstücke werden etwa 3 Std lang in entsalztes Wasser getaucht, dann zwischen Filtrierpapier getrocknet und 6 Tage lang mit 0,025%iger äthanolischer Lösung von Rubeanwasserstoff getränkt. Nach Behandeln mit 1%iger Gelatinelösung und nach erneutem gutem Abtrocknen können die Zwirne zur Chromatographie benutzt werden. — *Chromatographie.* Die vorbereiteten Zwirnstücke werden in der chromatographischen Kammer, deren Atmosphäre mit Wasserdampf gesättigt ist, aufgehängt und mit den unteren Enden in die Tropfen der Standardlösungen (neutrale Lösungen von Ni^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}) eingetaucht, die sich am Boden der Petri-Schalen befinden. Während des 3 Std dauernden Entwickelns bei 20° C kommt es zum deutlichen Abtrennen von Cu^{2+}, dessen Komplex mit Rubeanwasserstoff am schnellsten gebildet wird und dessen farbige Zone auf dem Zwirnsfaden gut sichtbar und scharf begrenzt ist. Die Komplexe von Ni^{2+} und besonders von Co^{2+} mit der stationären Phase werden später gebildet und überdecken sich teilweise. In allen Fällen stimmt die Länge der betreffenden gefärbten Zone des einzelnen Komplexes sowie deren Farbintensität ziemlich gut mit der Konzentration des betreffenden Ions in der analysierten Standardlösung überein. Dies kann also zur orientierenden halbquantitativen Bestimmung der erwähnten Ionen ausgenutzt werden. So gelangen die Auftrennung und der Nachweis von weniger als 0,025 μg Ni, Cu, Co in 0,025 ml Gesamtlösung; kleine Mengen SO_4^{2-}- und NO_3^--Ionen wirken nicht störend.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 659—662 (1958) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. Kernforsch., Akad. Wiss., Warszawa (Polen). M. Hřivnáč

Über die Eignung verschiedener Filtrierpapiersorten für Tüpfelanalysen und den Zusammenhang zwischen der Papiersorte und der Empfindlichkeit einer Tüpfelreaktion stellt G. Ackermann[1] ausführliche Betrachtungen an. In zahl-

reichen Versuchen werden 69 Filtrierpapiersorten papiertechnisch und chemisch untersucht, wobei Flächengewicht, Papierdicke, Saughöhe und Tropfenfläche, sowie der Grad der Verunreinigung und die Austauschkapazität ermittelt werden. Für die Bestimmung der Empfindlichkeit von Tüpfelreaktionen auf verschiedenen Papieren wurden als Anionenreaktion der Nachweis von Chromat mit Silbernitrat ausgewählt, als Kationenreaktion eine mit dem stark papieraffinen[2] Blei (Nachweis mit Natriumrhodizonat) und eine mit dem weniger affinen Kalium (Nachweis mit Dipikrylamin). — Der Verf. zeigt, daß bei der Reaktion auf Chromat bei kleiner *Tropfenfläche* eine höhere Empfindlichkeit gefunden wird, während die Tropfenfläche auf den Blei- und Kaliumnachweis keinen merkbaren Einfluß hat. Der Einfluß der *Austauschkapazität* wirkt sich besonders bei Blei aus, während beim Kalium und Chromat keine Abhängigkeit festgestellt wird, wie das nach Untersuchungen von Ultee und Hartel[2] zu erwarten war. — Es scheint deshalb günstig, in Zukunft bei der Herstellung von Tüpfelpapier neben guter Saugfähigkeit und hoher Reinheit auch eine möglichst hohe Austauschkapazität bei großer Schichtdicke (= kleine Tropfenfläche) anzustreben. Außerdem sollten bei der Bestimmung der Empfindlichkeit und der Erfassungsgrenze neuer qualitativer Reaktionen die Papiersorten mit angegeben werden.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 357—369. Bergakad. Freiberg, Sachsen. — [2] Ultee jr., A. J., u. J. Hartel: Analyt. Chemistry **27**, 557 (1955); vgl. diese Z. **151**, 143 (1956); **162**, 284 (1958). Margot Zimmermann

Chelatometrie. In einem Überblick über die Fortschritte der Komplexometrie behandelt J. Körbl[1] auf theoretischer Grundlage zunächst die effektiven Bildungskonstanten der einzelnen Metallkomplexonate im Zusammenhang mit der αH-Funktion (Ringbomsche[2] Kurve). Hieraus ergeben sich die zulässigen p_H-Werte für die Titration und damit auch die Möglichkeiten der Nebeneinanderbestimmung einzelner Kationen. An Stelle der Bildungskonstante des Indicatorkomplexes wird der Begriff der Indicatorempfindlichkeit eingeführt, der durch die Metallionenkonzentration gegeben ist, bei der der gewünschte Farbton erreicht wird. Diese optimale Empfindlichkeit U eines Indicators ist unter den Bedingungen der praktischen Titration mit genügender Genauigkeit leicht zu ermitteln; sie läßt sich jedoch auch aus dem Steigungsmaß $p = C_Y/C_M$ des Titrationsfehlers nach Flaschka[3] ableiten als $U = \sqrt{C_M\, \alpha H/K}$, worin $\alpha H/K$ die reziproke, p_H-abhängige effektive Bildungskonstante des Komplexonats, C_M und C_Y die Konzentration des Kations und des Komplexons im scheinbaren Endpunkt bedeuten. Die Verhältnisse bei Anwesenheit eines zweiten Kations werden ebenfalls diskutiert. Die Indicatorempfindlichkeit hat eine grundlegende Bedeutung für die praktische Komplexometrie. Nach Meinung des Verf. sollte es für jedes einzelne Kation eine Reihe von Indicatoren geben, die sich durch abgestufte Empfindlichkeit unterscheiden, vergleichbar den zahlreichen acidobasischen Indicatoren. Große Bedeutung haben in diesem Zusammenhang die sogenannten metallochromen Indicatoren erlangt. Sie sind prinzipiell zugleich acidobasischer Indicator (vom p_H-Wert abhängige Farbänderungen) und Komplexbildner, mit elektronenleitender Verbindung zwischen acidobasischem System und dem chelatbildenden Teil der Molekel. Der Mechanismus der Indikation besteht darin, daß sich ein Wettstreit zwischen dem H-Ion und dem Metallkation um diesen funktionellen Schwerpunkt der Molekel abspielt. In konsequenter Verfolgung dieser Anschauungen sind einige wertvolle Indicatoren synthetisiert worden. Zu nennen sind vor allem *Xylenolorange* (vom Kresolrot abgeleitet) und *Methylthymolblau*, ferner *Thymolphthaleinkomplexon* und *Fluoresceinkomplexon*. Allen genannten Substanzen ist als chelatbildende Gruppierung 1-Hydroxy-2-N,N-(dicarboxymethyl)aminomethyl-aryl

gemeinsam. Die weitere gezielte Synthese metallo-chromer Indicatoren ist in vollem Gange.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 395—402 (1958). Forsch.-Inst. f. Pharmaz. u. Biochem., Prag (ČSR). — [2] RINGBOM, A., u. E. VÄNNINEN: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 153 (1954); vgl. diese Z. **145**, 294 (1955). — [3] FLASCHKA, H., u. S. KHALAFALLAH: diese Z. **156**, 401 (1957). E. BANKMANN

Die Konstitutionsaufklärung mit dem Massenspektrometer wird durch Molekülrekombinationen stark behindert, die sich nur sehr schwer deuten lassen. F. W. MCLAFFERTY[1] untersuchte mit einem 90°-Massenspektrometer diese Erscheinungen. Insgesamt wurden 4500 Analysen ausgeführt und ausgewertet. Auf Grund dieses Untersuchungsmaterials wurden die Rekombinationen in spezielle und zufällige eingeteilt, letztere entstehen häufig durch Austausch von Atomen bei wenig unterschiedlicher Energie, z. B. bei Platztausch von H und D. Spezielle Rekombinationen sind vielfach durch verschiedene sterische Formen bedingt. Die einzelnen möglichen Formen der speziellen Rekombinationen werden besprochen.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 82—87 (1959). Dow Chemical Co., Framingham, Mass. (USA). J. RASCH

II. Analyse anorganischer Stoffe

Rhodanid. *Coulometrische Bestimmung des Rhodanidions.* K. SYKUT[1] diskutiert den Verlauf der Elektrodenreaktionen bei der mikrocoulometrischen Titration von Rhodaniden bei konstanter Stromstärke und bei Anwendung von elektrolytisch erzeugtem Brom als Titrationsmittel. Der Verlauf des Oxydationsprozesses in 1 n HCl- und 0,3 n $HClO_4$-Lösungen beim Anodenpotential von 700—900 mV (gemessen gegen die gesätt. Kalomelelektrode) wird untersucht. Schon in 0,007 n Rhodanidlösung findet eine direkte anodische Oxydation des SCN^--Ions statt. Die Oxydation zu SO_4^{2-} und HCN ist eine 6-elektronische Summenreaktion. Die Anfangsreaktion an der Elektrode ist die Oxydation von Rhodanid zu Rhodan. Die gemessene Zahl der Ladungen in dem anodischen Oxydationsprozeß ist um etwa 1,5% kleiner als dem theoretischen Wert $n = 6$ entsprechen würde. Die Streuung der Meßwerte übersteigt nicht 1%. Es wird vermutet, daß die Unterschiede auf Versuchsfehler und nicht etwa auf einen nichtstöchiometrischen Verlauf des Prozesses zurückzuführen sind. Das Verfahren ist für Zwecke der analytischen Rhodanidbestimmung brauchbar. Es wird ein elektronischer Stromregler und eine Einrichtung zur automatischen Zeitmessung bei Anwendung einer gewöhnlichen Stoppuhr beschrieben.

[1] Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Sect. AA **11**, 93—107 (1956) [Polnisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.). Univ. Lublin (Polen). A. KURTENACKER

Voltammetrie des Rhodanidions an der stationären Platinelektrode. Rhodanid wird an der Platinelektrode analytisch auswertbar oxydiert, wenn nach M. M. NICHOLSON[1] in der früher beschriebenen Weise[2] in Pyridin polarographiert wird. Verwendet wird ein Platindrahtquerschnitt von 0,013 cm^2 als Anode nach Vorbehandlung: Polieren mit feuchter Tonerde, Eintauchen in Salpetersäure (1:1) für 5 min und Konditionierung durch Elektrolyse in Rhodanidlösung (1 min mit 2,1 V) mit Wechselstrom. Die Polarographie wird zweckmäßig bei 0 Volt gegen die gesätt. Kalomelelektrode begonnen (50 mV/sec), am besten nach Kurzschließen der Kette für 2 min und nach Durchperlen von Stickstoff, dessen Strom 15 sec vor Beginn des Spannungsdurchlaufs abgestellt wird. Geeignet sind Pyridin-Pyridiniumnitrat- oder Pyridin-Pyridiniumchlorid-Pufferlösungen (je 0,1 m) vom p_H-Wert 5,2, in denen sich die Stufenhöhe für 0,1—4 · 10^{-3} m Lösungen auf 1% genau proportional

zur Konzentration ändert, wenn eine halbempirische Korrektur des Grundstroms vorgenommen wird. Die Spitzenspannung wird bei 0,80 ± 0,01 V beobachtet. Eingehend wird die irreversible Elektrodenreaktion diskutiert, die durch Adsorption überlagert ist. Auch der Einfluß von Cyanid, Bromid und Jodid wird untersucht. Letzteres ruft eine anodische katalytische Stufe hervor.

[1] Analyt. Chemistry. **31**, 128—132 (1959). Humble Oil a. Refining Co., Baytown, Texas (USA). — [2] NICHOLSON, M. M.: J. Amer. chem. Soc. **79**, 7 (1957). K. CRUSE

Zinn. *Die titrimetrische Bestimmung des Zinns mit Eisen(III)-chlorid* haben J. D. DONALDSON und W. MOSER[1] so abgewandelt, daß in säurelöslichen Substanzen neben dem Gesamtzinngehalt auch das in zweiwertiger Form vorliegende Zinn erfaßt werden kann. Um den Einfluß von Luftsauerstoff aus der Atmosphäre und

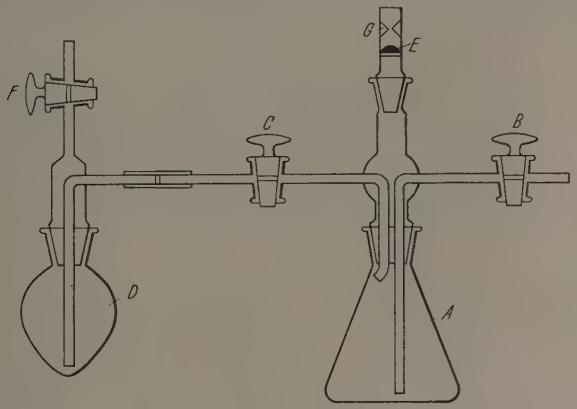

Abb. 1. Apparatur zur Bestimmung des Zinns mit Eisen(III)-chlorid nach DONALDSON u. MOSER

den Lösungen auszuschalten, wird die gesamte Analyse in einer geschlossenen Apparatur (Abb. 1) unter CO_2 durchgeführt. — *Arbeitsweise für die Bestimmung von* Sn^{II}. Die Probe (mit etwa 0,15 g Sn^{II}-Gehalt) wird in das Reaktionsgefäß *A* gebracht, bei geschlossenem Hahn *C* wird CO_2 von *B* her eingeleitet. Das Gas entweicht durch die bei *E* auf einer Glasfritte befindliche Quecksilberschicht, die durch die Verengung bei *G* am Verspritzen gehindert wird. In Gefäß *D* werden inzwischen 50 ml 2 n Salzsäure eingefüllt und luftfrei gemacht; man öffnet die Hähne *C* und *F*, läßt 5 min CO_2 durch die Säure strömen, schließt Hahn *C* und kocht die Säure 2 min. Dann schließt man *B*, öffnet *C*, schließt *F* und erhitzt *D* so lange, bis Säure ins Reaktionsgefäß *A* übergegangen ist. Nun schließt man, öffnet *F* und *B*, (d. h. weiter CO_2 einleiten), und erwärmt auf dem Wasserbad, bis die Probe gelöst ist. Man bringt 50 ml Eisen(III)-chloridlösung (54 g $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ + 89 ml konz. Salzsäure auf 1 l) in Gefäß *D* ein, behandelt in gleicher Weise wie die Säure, überführt in Gefäß *A* und läßt dort 10 min unter CO_2 reagieren. Man nimmt das Gerät auseinander und spült die Leitungen mit dest. Wasser. Die Eisen(III)-Färbung maskiert man mit Orthophosphorsäure (D 1,75) und titriert mit 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung in Gegenwart von 1,10-Phenanthrolin-Eisen(III)-sulfatlösung als Indicator. — *Arbeitsweise für die Bestimmung von Gesamtzinn.* Die Probe wird im Gefäß *A* in 2 n Salzsäure gelöst und durch Zugabe von konz. Salzsäure geklärt. (Der Säuregrad soll nicht höher als 4 n sein, sonst ist festes $NaHCO_3$ zuzugeben.) Man versetzt mit

0,2 g chemisch reinem Aluminium, setzt den Apparat zusammen und leitet CO_2 ein. Nach 30 min erhitzt man Gefäß *A*, damit der Al-Überschuß in Lösung geht. Man bringt 30—40 ml konz. Salzsäure von *D* her in das Reaktionsgefäß ein, um abgeschiedenes Zinn zu lösen. Dann bestimmt man das Gesamtzinn in der oben beschriebenen Weise als zweiwertiges Zinn. Titan darf nicht anwesend sein, da es mit $SnCl_2$ stöchiometrisch reagiert. Bei der Bestimmung des Gesamtzinns kann in Gegenwart von Antimon als Reduktionsmittel nicht das Al benutzt werden, da Sb zum Metall reduziert wird und dieses $FeCl_3$ zu $FeCl_2$ reduziert.

[1] Analyst **84**, 10—15 (1959). Univ. Aberdeen (Schottland). S. Eckhard

Die Bestimmung von Zinn in anorganischem und organischem Material wird von M. Farnsworth und J. Pekola[1] eingehend behandelt. Bei der volumetrischen Analyse mit Kaliumjodatlösung und Stärke als Indicator ist es üblich, die Maßlösung gegen bekannte Zinnmengen einzustellen. Als Reduktionsmittel wird eine Kombination aus metallischem Nickel und Eisen empfohlen. Auf die Vermeidung der Rückoxydation des Sn^{II} durch Luftsauerstoff ist besonders zu achten. Geeignete Maßnahmen sind angegeben. Die Störung durch Kupfer wird durch die Verwendung von unterphosphoriger Säure als Reduktionsmittel eliminiert. Zur Zinngehaltsermittlung in Organozinnverbindungen wird die Substanz in einem Gemisch von Salpeter-, Schwefel- und Perchlorsäure (50:20:1) zerstört und Zinn wie zuvor mit Kaliumjodat bestimmt. Zur photometrischen Zinnbestimmung (auch hoher Gehalte) mit Dithiol[2] in Organozinnverbindungen wird die Substanz in einer Parr-Bombe mit Zucker-Natriumperoxyd aufgeschlossen und die Rotfärbung mit Dithiol bei 530 mμ gegen Blindansatz genau gemessen. Organische Verunreinigungen (selbst große Mengen) zinnhaltiger Proben lassen sich auch bequem mit Schwefelsäure-Kaliumpermanganat zerstören. Alle ausführlich mitgeteilten Verfahren ergeben ausgezeichnete Werte.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 410—414 (1959). Metal & Thermit Corp., Rahway, N.J. (USA). — [2] Farnsworth, M., u. J. Pekola: Analyt. Chemisty **26**, 735 (1954); vgl. diese Z. **145**, 212 (1955). E. Bankmann

Blei. *Als Grundlösung zur polarographischen Bleibestimmung* verwenden W. Czarnecka und A. Sobkowska[1] eine Ascorbinsäurelösung. Bei ungefähr p_H 4 wird eine gut auswertbare Stufe ($E^1/_2 = -0{,}45$ V gemessen gegen die gesätt. Kalomelelektrode) erhalten, auch eine gute Trennung von der Sn^{II}-Stufe und von der Cd-Stufe, selbst bei 100fachem Cd-Überschuß. Sauerstoff, Fe^{III} und Cu^{II} werden ebenfalls reduziert. Die Gegenwart von Nitrat, Acetat, Tartrat und Chromat stört nicht, wohl aber die von UO_2^{2+} und Tl^{3+}. Zur Abtrennung muß Blei dann als Sulfat oder Chromat gefällt werden. Am besten werden 10^{-3}—10^{-4} m Bleilösungen verwendet. Die Nachweisgrenze liegt bei 10^{-6} m. Die Methode ist bei der *Analyse von Erzen, von Zink und Zinklegierungen, von organischen Verbindungen* und anderem bleihaltigen Material gleich gut verwendbar. — *Ausführung.* Man bringt die etwa 10 mg Pb enthaltende Probe auf übliche Art in Lösung und scheidet das Blei, falls störende Ionen vorhanden sind, als Sulfat oder Chromat ab. Der Bleisulfatniederschlag wird in Ammoniumacetatlösung, der Chromatniederschlag in Salpetersäure gelöst. Man füllt im 50 ml-Meßkolben zur Marke auf, versetzt 1—5 ml davon mit 1 g Ascorbinsäure, verdünnt mit Wasser auf 7—8 ml und bringt mit Ammoniak auf p_H 4 (bei Anwesenheit von Cu auf p_H 5). Nach Zusatz von 2 Tr. 0,05%iger Gelatinelösung füllt man auf 10 ml auf (läßt in Gegenwart von Cu 1 Std stehen) und polarographiert.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 501—504 (1958). [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. f. Kernforsch., Akad. Wiss., Warschau (Polen). K. Cruse

Titan. J. P. Young und J. C. White[1] berichten *über eine einfache, empfindliche und selektive Methode der photometrischen Titanbestimmung.* Grundlage des Verfahrens ist die selektive Extraktion von Titanthiocyanat aus sauren chlorid- oder sulfathaltigen Lösungen mit *Tri-n-octylphosphinoxyd* in Cyclohexan und die direkte Messung des gelben Komplexes in der organischen Phase bei 432 mμ. Die Molarextinktion beträgt 41000 ($l \cdot Mol^{-1} \cdot cm^{-1}$). — *Arbeitsvorschrift.* Die wäßrige Ausgangslösung, die 6 m an Chlorid oder Sulfationen sein und 1 Mol Säure bei Chloridbzw. 4 Mol Säure bei Sulfatausgangslösungen enthalten soll, soll in 25 ml bis 100 μg Titan enthalten. Sind Oxydationsmittel vorhanden (V^V, Sn^{IV}, Cr^{VI} u. a.), fügt man 0,2 ml Thioglykolsäure hinzu. Nach Zugabe von 3—4 g Ammoniumthiocyanat wird die wäßrige Lösung mit 5 ml einer 0,01%igen Lösung von Tri-n-octylphosphinoxyd in Cyclohexan 5 min geschüttelt, und anschließend der Extrakt gegen einen ebenso behandelten Extrakt ohne Titan bei 432 mμ gemessen. (Beckman-Spektralphotometer, Modell DU oder B; d = 1 cm.) Niob, Wolfram, Molybdän und Tantal bedingen Fehler; Niob kann bis zu 3fachem Überschuß vorhanden sein, Wolfram bis zu 40fachem und Tantal in Gegenwart von Lactat bis zu 30fachem Überschuß. Die Störung durch Molybdän wird durch Zusatz von Thioglykolsäure eliminiert. Durch Thioglykolsäure werden ebenfalls Störungen durch andere Oxydationsmittel, die extrahierbare Zersetzungsprodukte von Thiocyanat hervorrufen, ausgeschaltet. Eisen(III), Uran(V) und Kobalt stören auch in großem Überschuß nicht.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 393—397 (1959). Nat. Lab. Oak Ridge, Tenn. (USA).
H. Specker

Die komplexometrische Bestimmung von Titan mit ÄDTA stößt durch die Ausfällung hydratisierter Titanoxyde auf Schwierigkeiten. Nach D. H. Wilkins[1] kann diese Nebenreaktion durch Zusatz von Wasserstoffperoxyd eliminiert werden. — *Ausführung.* Man versetzt die salz- oder flußsaure titanhaltige Lösung, die durch Abtrennung des Titans nach einem der üblichen Verfahren erhalten wird, mit 10 ml Schwefelsäure (1+1) und dampft bis zum Auftreten von Nebeln ein. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden 10—15 g Eis (aus dest. Wasser) und 3 Tr. 30%iger Wasserstoffperoxydlösung zugesetzt. Bei größeren Titanmengen wird die Lösung auf ein definiertes Volumen aufgefüllt und ein aliquoter Teil entnommen. Es wird ein abgemessenes Volumen von 5—10 ml ÄDTA-Lösung zugegeben, die Lösung auf etwa 100 ml verdünnt und mit 50%iger Natronlauge auf p_H 4—5 eingestellt. Nach dem Zusatz von 8 Tr. PAN-Indicator [0,05%ige äthanolische Lösung von 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol], wird mit einer Standard-Kupferlösung bis zu einem Umschlag von Orange nach Orangerot zurücktitriert. Der Umschlag ist reversibel. Beleganalysen zeigen, daß das Verfahren brauchbare Werte liefert.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 113—116 (1959). General Electric Co., New York, N. Y. (USA).
H. Zimmer

Nitrit. M. Matrka und F. Navrátil[1] schlagen zur colorimetrischen Nitritbestimmung ein Verfahren vor, das auf der Oxydation von *N,N'-Tetramethylbenzidin*[2] mit salpetriger Säure zum intensiv orangegefärbten Diphenochinon-(4,4')-bis-dimethylimoniumchlorid beruht (maximale Absorption in 0,1 n HCl bei 475 mμ). Im Bereich von 0—30 μg Nitrit in 100 ml gilt das Lambert-Beersche Gesetz. Mit gleicher Genauigkeit lassen sich in 10 ml Lösung 0—3 μg Nitrit bestimmen. Eine sich nicht mehr ändernde Färbung wird nach etwa 3 Std erreicht. Das entstandene Diphenochinon-(4,4')-bis-dimethylimoniumchlorid zersetzt sich unter den angeführten Bedingungen so geringfügig, daß in der zur Bestimmung erforderlichen

Zeit die Genauigkeit nicht beeinträchtigt wird. — *Ausführung.* Zur Aufstellung der Eichkurve pipettiert man zu 0,5—3 ml Standardlösung des Nitrits 1 ml einer 0,1%igen Lösung der Benzidinbase in 1 n Salzsäure, fügt 9 ml 1 n Salzsäure hinzu und ergänzt nach 15 min zu 100 ml mit Wasser. Nach 3 Std mißt man die Extinktionen bei 500 mμ (Lange-Colorimeter, Blaugrünfilter).

[1] Chem. Průmysl **9**, 75—77 (1959) [Tschechisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Forsch.-Inst. organ. Synthesen, Pardubice-Rybitví (ČSR). — [2] Über Tetramethylbenzidin als Redoxindicator siehe R. N. Adams und E. M. Hammaker, Analyt. Chemistry **23**, 744 (1951); vgl. diese Z. **136**, 293 (1952). H. Freytag

Eine Farbreaktion für den Nachweis von Hyponitriten untersuchten J. Vepřek-Šiška, V. Pliška und F. Šmirous[1]. Verff. überprüften den von A. S. Corbet[2] und von G. Gopala Rao und W. V. B. Sandara Rao[3] beschriebenen Nachweis und fanden, daß die bei der Reaktion von Hyponitriten mit Resorcin und Kaliumperjodat in saurer Lösung entstehende Farbe nicht für Hyponitrite, sondern für Nitrite spezifisch ist. Die in saurer Lösung zwischen Resorcin und Nitrit gebildete gelbe Farbe schlägt bei Gegenwart von Kaliumperjodat nach Rot um. Das charakteristische Maximum im Absorptionsspektrum der gefärbten Lösung liegt bei 513 mμ. Andere Stickstoffverbindungen, die durch Perjodat zu Nitrit oxydiert werden, geben die gleiche Farbreaktion mit Resorcin und Kaliumperjodat in saurer Lösung wie Hyponitrite. Im alkalischen Bereich haben Nitrite und Hyponitrite keinen Einfluß auf die Lage der Maxima im Absorptionsspektrum der gefärbten Lösung, die aus Resorcin und Kaliumperjodat entsteht. Es ist nicht möglich, kleine Mengen Hyponitrit neben Nitrit durch diese Reaktion nachzuweisen.

[1] Analyst **84**, 119 (1959). Techn. Univ. Prag (ČSR). — [2] Biochemic. J. **28**, 1577 (1934). — [3] Analyst **63**, 718 (1938). R. Ellmer

Die Thermolyse von Ammoniumphosphormolybdat hat W. W. Wendlandt[1] auf der früher beschriebenen Thermowaage[2] neu untersucht, um die Angaben von D. Stockdale[3] über die Zusammensetzung der Niederschläge zu überprüfen. In Übereinstimmung mit diesem Autor wird festgestellt, daß der genau nach der Vorschrift von Stockdale gefällte Niederschlag nach dem Waschen mit verd. Salpetersäure und Trocknen der Zusammensetzung $(NH_4)_2H[P(Mo_3O_{10})_4] \cdot H_2O$ und nach dem Waschen mit Ammoniumnitratlösung und Trocknen der Zusammensetzung $(NH_4)_3[P(Mo_3O_{10})_4]$ entspricht. Die erste Verbindung ist zwischen 160° und 415° C, die zweite Verbindung zwischen 260° und 430° C beständig. Von den von Stockdale angegebenen Trocknungstemperaturen (140° bzw. 280° C) ist die erste Temperatur etwas zu niedrig. Oberhalb 415° bzw. 430° C zersetzen sich die Verbindungen weiter und es hinterbleibt bei etwa 500—515° C das Oxyd $P_2O_5 \cdot 24\,MoO_3$. — C. Duval[4] hat bei früheren Untersuchungen von Ammoniumphosphormolybdat einen etwas abweichenden Verlauf der Thermolysekurven festgestellt. In Bemerkungen zu der Arbeit von Wendlandt führt C. Duval[5] die Unterschiede in den Messungsergebnissen auf Verschiedenheiten in der Durchführung der Versuche zurück. Die früheren Ansichten über die Zusammensetzung der Niederschläge [$(NH_4)_3(MoO_3)_{12}PO_4 \cdot 2\,HNO_3 \cdot H_2O$ nach der Fällung, $(NH_4)_3(MoO_3)_{12}PO_4$ oberhalb 180° C] hält der Verf. aufrecht.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 267—270 (1959). Technolog. College, Lubbock, Texas (USA). — [2] Wendlandt, W. W.: Analyt. Chemistry **30**, 56 (1958); vgl. diese Z. **165**, 133 (1959). — [3] Analyst **83**, 24 (1956); vgl. diese Z. **165**, 382 (1959). — [4] Inorganic Thermogravimetric Analysis, S. 131—132, Elsevier Publishing Co., Amsterdam 1953. — [5] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 270 (1959). École nationale supérieure de Chimie, Paris (Frankreich). A. Kurtenacker

Als Reduktionsmittel für die Phosphorsäurebestimmung nach der Molybdänblau-Methode benutzen E. Rauterberg und H. Ossenberg-Neuhaus[1] die bereits früher vorgeschlagene Ascorbinsäure[2] und vergleichen die Ergebnisse mit dem Zinn-(II)-chloridverfahren. — *Arbeitsvorschrift.* In einem 100 ml-Meßkolben, der in 50 bis 70 ml Wasser die Probe enthält, gibt man 20 ml 2 n Schwefelsäure, 2,5 ml 2%ige Ammoniummolybdätlösung und 1 ml 0,04 n Ascorbinsäurelösung. (Die Reduktionslösung muß täglich neu angesetzt werden.) Der Meßkolben wird dann 15 min lang in ein siedendes Wasserbad gestellt und nach dem Abkühlen aufgefüllt. Die Extinktion bleibt mehrere Stunden konstant; das Beersche Gesetz ist nach den Werten einer Tabelle bis 200 μg erfüllt. Vergleichende Untersuchungen mit anderen Verfahren ergeben für die Ascorbinmethode bei Calciumlactatauszügen kleinere Streuungen und etwa gleich intensive Blaufärbungen.

[1] Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **82**, 46—49 (1958). Inst. Pflanzenernähr., Bodenchem. u. -biol., Techn. Univ. Berlin. — [2] Erdey, L., B. Fleps u. F. Bodor: Acta chim. Acad. Sci. hung. **5**, 65 (1954); vgl. diese Z. **147**, 124 (1955).
H. Specker

Die Mikrobestimmung von Natriumpyrophosphat gelingt nach W. Kiełczewski[1] durch Tüpfeln auf mit Kupfercyanoferrat(II) imprägniertem Papier. Das schwerlösliche $Cu_2[Fe(CN)_6]$ bildet dabei mit $Na_4P_2O_7$ das leichtlösliche $Na_4Cu_2(P_2O_7)_2$ (M. Kohn[2]). Nach dem Auswaschen des Papiers bleiben an den Plätzen, wo die Pyrophosphatproben aufgebracht wurden, weiße scharf begrenzte Flecken, deren Flächen im geraden Verhältnis zur Pyrophosphatmenge stehen. In den Pyrophosphatproben enthaltenes Dinatriumorthophosphat (im Gewichtsverhältnis 0,8 bis 2,5:1) stört die quantitative Auswertung der Chromatogramme nicht, da Orthophosphat mit dem Kupfercyanoferrat(II) kein lösliches Salz bildet. — *Ausführung.* Ein Papierstreifen (Whatman Nr. 1; 46×8 cm) wird mit 25 ml 0,005 m $K_4[Fe(CN)_6]$-Lösung getränkt, dann bei 70—90° C getrocknet und in Streifen (8×1,4 cm) zerschnitten. Die Streifen werden durch 0,01 m $Cu(NO_3)_2$-Lösung gezogen, darauf mit Wasser gut ausgewaschen und bei 70—90° C getrocknet. — Zur Eichung werden auf die vorbereiteten Streifen 0,1 m, 0,075 m, 0,05 m und 0,0375 m $Na_4P_2O_7$-Standardlösungen immer in der Menge von 2,4 μl in der Weise aufgebracht, daß die angeführte Reihenfolge der Konzentrationen in jedem Falle auf dieselbe (gleich stark gefärbte) Seite der Streifen kommt. Die entstandenen weißen Flecken werden durch aufsteigendes Ansaugen von warmem Glycerin-Wassergemisch (1:1) gut ausgewaschen. (Die Front des Lösungsmittels soll 2 cm über die gebildeten Flecken reichen.) Die Streifen werden dann zur Verbesserung der Farbenkontraste mit einer Lösung von Rubeanwasserstoff in Äthanol besprüht (schwarzgrüne Färbung des Papieruntergrundes) und anschließend getrocknet. Die Flächen der weißen Flecken werden ausgemessen und in Beziehung zum $Na_4P_2O_7$-Gehalt graphisch dargestellt. Dabei ergibt sich im Bereich von 0 bis etwa 15 μg P eine Gerade, die durch den Koordinatenursprung geht. Bei der Analyse von unbekannter Probe verfährt man gleichartig; man muß jedoch immer Papierstreifen von derselben Serie benutzen und auch dieselbe Menge der untersuchten Probe auf das Papier aufbringen, wie bei der Ermittlung der Standardgeraden. Die Analysenfehler übersteigen dann nicht 2% relativ.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **2**, 336—339 (1957) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Univ. Poznań (Polen). — [2] Anal. chim. Acta **9**, 559 (1949); vgl. diese Z. **131**, 362 (1950).
M. Hřivnáč

Die vier Phosphorstickstoffsäuren *Aminophosphorsäure* ($H_2PO_3NH_2 = A$), *Diaminophosphorsäure* [$HPO_2(NH_2)_2 = B$], *Iminotrimetaphosphorsäure* [$H_3(PO_2NH)_3 = C$] und *Iminotetrametaphosphorsäure* [$H_4(PO_2NH)_4 = D$] können nach M. L.

Nielsen und W. W. Nielsen[1] mikroskopisch leicht nachgewiesen werden durch die charakteristischen Kristallformen ihrer o-Tolidin-, Ammonium- oder Silbersalze. — Zur *Darstellung der o-Tolidinsalze* läßt man zu 1 ml einer frisch bereiteten Lösung von 0,1 g o-Tolidin in 3,3 ml Eisessig und 6,7 ml Wasser die Probelösung bis zum Auftreten einer Trübung zutropfen, jedoch höchstens 1 ml und läßt 5 min bei Zimmertemperatur stehen (geeignet für *D*). Bilden sich dabei keine Kristalle, so mischt man gleiche Volumina von Probe- und Reagenslösung, reibt mit einem Glasstab, um die Kristallisation zu beschleunigen, und läßt bei Raumtemperatur stehen (für *C*). Man kann auch zur Mischung gleicher Volumina bei 15° C tertiäres Butanol bis zum Auftreten einer Trübung zutropfen und das Reagensglas in Eis stellen (für *A*). *B* gibt keine kristallisierten o-Tolidinsalze. — Die *Ammoniumsalze* werden über die Silbersalze durch Umsetzen mit Ammoniumsulfid erhalten. Etwa 0,2 g der Probe löst man in 5 ml Wasser, fällt mit 20%iger $AgNO_3$-Lösung, zentrifugiert und wäscht. Dann schlämmt man den Rückstand mit 2—3 ml Wasser auf, läßt unter Eiskühlung 25%ige Ammoniumsulfidlösung zutropfen und filtriert. Für *A* neutralisiert man das Filtrat mit Essigsäure gegen Bromthymolblau, entfernt den Schwefelwasserstoff im Vakuum, verdünnt mit Ammoniumacetatlösung (0,2 g/ml) auf 5 ml, gibt bei 15° C tertiäres Butanol hinzu und läßt unter Eiskühlung kristallisieren. Bür *B* und *C* stellt man schwach alkalische Reaktion ein (Bromthymolblau blaugrün), gibt Äthanol bis zur Trübung hinzu und läßt wieder im Eisbad kristallisieren. Bei *D* gibt man vor dem Äthanolzusatz noch 3 Tr. konz. Ammoniak hinzu. — Um die *Silbersalze* darzustellen, löst man 0,05 g der Probe in 5—10 ml Wasser, fällt mit 2 ml 20%iger Silbernitratlösung, zentrifugiert und wäscht. Für *A* löst man den Niederschlag in wenig konz. Ammoniak, verdünnt auf 8 ml, gibt zu 0,5 ml der gekühlten Lösung verdünnte Salpetersäure bis zur Trübung und läßt 5 min stehen. Soll *B* nachgewiesen werden, so löst man ebenfalls in konz. Ammoniak, verdünnt auf 1,5 ml, kühlt ab, gibt zu 0,5 ml davon Silbernitratlösung und läßt stehen. Zum Nachweis von *C* löst man in konz. Salpetersäure, verdünnt auf 1,5 ml, kühlt, gibt zu 0,5 ml der Lösung $AgNO_3$-Lösung bis zur Trübung und läßt kristallisieren. Liegt *D* vor, so löst man mit konz. Ammoniak, verdünnt auf 15 ml, läßt zu 0,5 ml dieser Lösung verdünnte Salpetersäure bis zur Trübung zutropfen, erhitzt auf 60° C und läßt abkühlen. — Die Arbeit enthält die Mikrophotographien der einzelnen Salze.

[1] Microchemic. J. **3**, 83—90 (1959). Monsanto Chem. Company, Dayton, Ohio (USA). G. Denk

Wismut. E. Michalski und W. Ruskul[1] beschreiben ein indirektes amperometrisches Verfahren zur Bi-Bestimmung, das auf der Fällung des Wismuts als Oxyjodid in Natriumacetatlösung beruht. Der in üblicher Art gefällte und mit Wasser ausgewaschene Niederschlag wird in 18—40 ml 6%iger Salzsäure gelöst, die Lösung wird mit Wasser auf 150 ml verdünnt und mittels $AgNO_3$-Maßlösung amperometrisch titriert. Der Bi-Gehalt wird aus der zur Fällung des Jods verbrauchten $AgNO_3$-Menge berechnet. Die amperometrische Titration kann ohne Anlagen einer äußeren Spannung durchgeführt werden, wenn man als Indicatorelektrode eine glatte Platinelektrode (Anode) und als Bezugselektrode eine in gesätt. $Hg(NO_3)_2$-Lösung tauchende Elektrode benutzt. Die beiden Elektroden werden über ein empfindliches Galvanometer (10^{-8} Amp./Teilstrich der Skala) kurzgeschlossen. 30—360 mg Bi können mit $-0{,}18\%$ bis $-0{,}27\%$ relativem Fehler ermittelt werden. Durch Anwendung eines empfindlicheren Galvanometers können kleinere Bi-Mengen erfaßt werden. In der Probe vorhandenes Blei wird vor der Bi-Bestimmung als Sulfat entfernt. Hg stört nicht, da es einen löslichen Jodokomplex bildet. In Anwesenheit von Cu macht man ammoniakalisch, um Cu_2J_2 zu lösen. Ag fällt mit dem Wismut als AgJ, das aber mit Salzsäure nicht in

Lösung geht und so von Bi getrennt wird. Die störenden Anionen Cl^--, Br^--, J^--, CN^-- und SCN^-Ionen werden vor der Bi-Bestimmung durch 2maliges Abdampfen mit Salpetersäure entfernt.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **2**, 284—285 (1957) [Polnisch]. Inst. anorg. Chem., Univ. Łódź (Polen). M. Hřivnáč

Mikroheterometrische Bestimmung von Wismut und Pyramidon. Durch heterometrische Mikrotitration lassen sich nach M. Bobtelsky und M. M. Cohen[1] sowohl Wismut als auch Pyramidon bei Gegenwart von Kaliumjodid bestimmen. Wismut kann mit Pyramidon oder Kaliumjodid, Pyramidon mit Wismutnitrat titriert werden. Die Kurven der Lichtdurchlässigkeit zeigen Knickpunkte bei den Molverhältnissen Bi : Pyramidon = 1:1, 3:2, 2:1 und 3:1. Bei der Titration mit Kaliumjodid werden die beiden Molverhältnisse Bi : J = 1:4 und 1:8 beobachtet. Einige Anionen, wie PO_4^{3-}, Br^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, beeinflussen die Bestimmung, besonders wenn sie in hoher Konzentration vorliegen. Die Messungen werden mit Rotfilter vorgenommen; die Analyse kann in 10—15 min ausgeführt werden. — *Arbeitsweise. Wismut.* Die Probe mit etwa 1 mg Bi als Nitrat löst man in 7 ml Wasser + 1 ml 1 n Salpetersäure + 2 ml 0,1 m KJ-Lösung und titriert mit einer wäßrigen 0,00125 m Lösung von Pyramidon. Der Endpunkt ist beim Molverhältnis 1 Bi : 1 Py erreicht. Die folgenden Metallkationen und -anionen können 80—90% des Gesamtmetallgehalts ausmachen ohne zu stören: Ca^{2+}, Mg^{2+}, Ba^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Cd^{2+}, UO_2^{2+}, Cu^{2+}, Hg^{2+}, ZrO^{2+}, Ce^{3+}, Th^{4+}, Sn^{2+}, VO_3^-, MoO_4^{2-} und WO_4^{2-}. — Bei der Titration mit 0,0125 m KJ-Lösung löst man ebenfalls 1 mg Bi als Nitrat in 10 ml einer Lösung, die 1—1,5 ml 1 n Salpetersäure und 1—4 ml 0,01 m Pyramidonlösung enthält. Der Endpunkt liegt bei 1 Bi : 8 J. Werden mehr als 6 ml 0,01 m Pyramidon zugegeben, liegt er bei 1 Bi : 4 J. — *Pyramidon.* Die Probe mit 1,2 mg Pyramidon löst man in 7 ml Wasser + 1 ml 1 n Salpetersäure + 2 ml 0,1 n KJ-Lösung und titriert mit 0,005 m wäßriger Wismutnitratlösung. Der Niederschlag hat beim Endpunkt die Zusammensetzung 3 Bi : 1 Py.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 1—15 (1959). Hebrew. Univ., Jerusalem (Israel). G. Denk

Zum Nachweis von Bi^{3+}-, Pb^{2+}-, Cu^{2+}- und Hg^{2+}-Ionen auf Papierchromatogrammen eignet sich nach H. Sikorska-Tomicka, J. Popowicz und K. Czerepko[1] die bereits früher[2] untersuchte Reaktion mit Caprolactam und Kaliumjodid. 0,35 µg Bi und 2,1 µg Pb sind noch neben Überschüssen an Cu und Hg nachweisbar, dagegen ist der Nachweis der letztgenannten Ionen wegen der schwachen Färbung ihrer Komplexe neben Bi^{3+} und Pb^{2+} nicht möglich. — *Ausführung.* Auf Papierstreifen (Whatman Nr. 1) von 20 cm Breite werden die Probelösungen der genannten Ionen etwa 3 Std lang mit dem Gemisch n-Propanol-2 n Salpetersäure-Caprolactam (60:39:1) aufsteigend chromatographiert. Das Chromatogramm wird an der Luft getrocknet, dann in das Entwicklungsagens [2 g KJ + 5 g Caprolactam + 0,5 g Natriumhypophosphit in 100 ml Aceton-Wasser (1:1)] eingetaucht und nach dem Herausbringen erneut getrocknet. Die Flecken färben sich orangerot (Bi^{3+}), gelbgrün (Pb^{2+}), braun (Cu^{2+}), weiß (Hg^{2+}). — Die Flecken sind scharf begrenzt: die R_f-Werte der Ionen unterscheiden sich in dem für die Identifizierung ausreichenden Maße, mit Ausnahme von Bi und Cu, die sich regelmäßig überdecken. Die Zugabe von Acetonylaceton zur mobilen Phase hat keinen verbessernden Einfluß auf die gegenseitige Abtrennung von Bi und Cu.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **2**, 262—265 (1957) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Medizin. Akad. Białystok (Polen). — [2] Czerepko, K., u. H. Sikorska-Tomicka: Chem. analit. (Warszawa) **2**, 44 (1957); **2**, 168 (1957); vgl. diese Z. **168**, 284 (1959); **171**, 213 (1959). M. Hřivnáč

Kleine Mengen von Vanadium (3—120 μg/ml) lassen sich nach Untersuchungen von F. B. Martinez und M. P. Castro[1] durch Überführung in den gelborange gefärbten, in sauren Lösungen unterhalb p_H 2.4 beständigen Peroxovanadiumkomplex mit Äthylenglykol-bis-(β-aminoäthyläther)-N,N,N′,N′-tetraessigsäure (ÄGTA) photometrisch bestimmen, dessen Lichtabsorption bei 426 mμ ein Maximum durchläuft. Der optimale p_H-Wert ist 1,70; oberhalb p_H 2,42 ist der Komplex nicht beständig; unterhalb p_H 1,52 fällt das Reagens ÄGTA schwerlöslich aus. Steigende Gehalte von Wasserstoffperoxyd verschieben die Extinktionen zu kleineren Werten. Größere Mengen von Eisen(III), Titan(IV), Kupfer(II), Uran(VI), Molybdän(VI) und Wolfram(VI) stören und müssen vor der Bestimmung entfernt werden. Mittlere Gehalte von Eisen und Titan können mit Fluoridionen maskiert werden. Sulfat-, Phosphat-, Nitrat-, Bromid-, Chlorid-, Fluorid-, Ammonium-, Natrium- und Kaliumionen stören nicht. Die Komplexlösungen erreichen ihre maximale Extinktion nach etwa 25 min, wenn man von Vanadylsulfat ausgeht; zweckmäßig beschleunigt man die Reaktion durch Erwärmen auf 50° C. Die Maximalwerte der Extinktion bleiben mehrere Tage lang unverändert. Sie folgen dem Beerschen Gesetz für Vanadiumgehalte von 3 120 μg/ml. · *Arbeitsvorschrift.* Ein aliquoter Anteil des in geeigneter Weise gelösten Probenmaterials wird in einem 25 ml-Meßkolben mit 2 ml 5%iger ÄGTA-Lösung, 10 ml Pufferlösung (siehe unten) und 1 ml 30%iger Wasserstoffperoxydlösung versetzt, nach Einstellen des p_H-Wertes auf 1,7 mit Wasser zur Marke verdünnt und nach genügender Wartezeit gegen eine Blindlösung bei λ = 426 mμ oder einer geeigneten Filterwellenlänge gemessen. — *5%ige ÄGTA-Lösung.* Man versetzt eine entsprechende Menge der freien Säure mit soviel Natronlauge, daß sich das Dinatriumsalz bilden kann, und verdünnt mit soviel Wasser, daß die Lösung 5%ig ist. — Pufferlösung: 13,2 ml 0,2 n Salzsäure und 25 ml 0,2 n KCl-Lösung werden mit Wasser zu 100 ml verdünnt.

[1] Chemist-Analyst **48**, 2—3 (1959). Univ. Santiago de Compostela (Spanien).
H. Hartkamp

Polarographische Eigenschaften des Niobs in Phosphorsäurelösungen werden von D. I. Kurbatov[1] beschrieben. Das Niob gibt in konz. Orthophosphorsäure (D 1,75) gut erkennbare Stufen und der Diffusionsstrom ist linear proportional dem Niobgehalt von 0,5—50 mMol/l. Niobphosphate sind in konz. Säuren gut löslich, die Lösungen sind sehr beständig und die Polarogramme reproduzierbar. Die Kurven werden bei 25° C gegen die gesätt. Kalomelelektrode aufgenommen, nachdem der Sauerstoff durch Einleiten von Wasserstoff aus der Analysenlösung entfernt worden ist. Eine Zugabe von bis zu 15% Wasser zur konz. Phosphorsäure beeinflußt das Halbwellenpotential nicht. Eine Konzentrationsänderung des Niobs von 0,5—50 mMol/l zieht eine Änderung des Halbwellenpotentials von 0,600 bis 0,680 V, gemessen gegen gesätt. Kalomelelektrode, nach sich. Die Reduktion von fünfwertigem Niob in Phosphorsäure als Grundelektrolyt ist nicht umkehrbar.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 63—66 (1959) [Russisch] (Mit engl. Zus.fass.) Uralfiliale der akad. Wiss., Sverdlosvk (UdSSR). O. Gautsch

Die Methoden zur Trennung von Niob und Tantal für technische Zwecke werden unter Mitberücksichtigung der analytischen Trennungsverfahren von H. Schäfer[1] geschildert. Grundsätzlich wird betont, daß fast alle Verfahren nur zu einer mehr oder weniger weitgehenden Anreicherung führen. Die Trennung kann erfolgen: 1. durch physikalische Methoden, 2. durch Reduktion von Nb^V und 3. durch Hydrolyse der Niobsalze zu NbO^{3+}. — 1. Die fraktionierte Destillation von $NbCl_5$

und $TaCl_5$ wird in halbtechnischem Maßstab durchgeführt. Dagegen haben die fraktionierte Kristallisation der Pentachloride aus der Schmelze oder aus Lösungsmitteln wie $TiCl_4$ oder $SOCl_2$, die fraktionierte Destillation der Ester und die Chromatographie der Pentahalogenide bisher keine Bedeutung erlangt. — 2. Wasserstoff reduziert bei 1000° C nur Nb_2O_5 zu NbO_2. Allerdings wird aus der stets vorliegenden Mischphase (Nb, Ta)$_2O_5$ nur eine Anreicherung erzielt. Die vierwertige Mischphase (Nb,Ta)O_2 kann mit Schwefel- oder Phosphorsäure herausgelöst oder im Chlorstrom bei 500° C nach der Gleichung $5\ MeO_2 + 5/2\ Cl_2 = 2\ Me_2O_5 + 5\ MeCl_5$ chloriert werden. Reduktion und Chlorierung müssen mehrfach wiederholt werden. — Die Reduktion der Oxyde mit NH_3 bei 700° C liefert zum Teil NbN, welches bei 400° C mit Cl_2 zu $NbCl_5$ reagiert. — Bei Gegenwart von Eisen entsteht bei der Reduktion mit CaC_2, Ca oder Ca + Al eine Eisenlegierung, in der Niob angereichert ist. — Eine bessere Trennung wird durch Reduktion der Chloride erreicht. Das Gemisch kann entweder mit einem Überschuß von Tantal oder Al, Fe, Ni, Cd, Pb, Bi, Cu, Ag auf 300—400° C erhitzt werden, wobei 99,9%iges $TaCl_5$ absublimiert. Oder das durch Reduktion mit einem Unterschuß an Al entstandene $NbCl_4$ kann bei 350° C in Gegenwart von gasförmigem $NbCl_5$ absublimiert werden. Schließlich kann H_2 bei 180—200° C über (Nb,Ta)Cl_5 geleitet und dabei mit den Pentachloriden beladen werden. Durch Erhitzen auf 400—450° C scheidet sich aus dem Gasgemisch $NbCl_3$ ab. — Auch bei der Reduktion in schwefelsaurer Lösung mit Zink bleibt Tantal fünfwertig und kann anschließend durch Hydrolyse gefällt werden. Ebenso ist die elektrolytische Reduktion möglich. — 3. Bei der Chlorierung des Pentoxydgemisches mit CCl_4, $COCl_2$, $SOCl_2$, Cl_2 + C oder HCl kann ein Reaktionsgas aus $TaCl_5$, $NbOCl_3$ und $NbCl_5$ erhalten werden, aus dem sich beim Abkühlen die niobreiche Phase $MeOCl_3$ abscheidet. Wird alles kondensiert, so können mit C_2H_5Cl, $SOCl_2$, SO_2Cl_2 oder SO_2 die Pentachloride gelöst werden, während das Oxychlorid (70—80% Nb) als Rückstand bleibt. — Beim Aufschluß der Oxyde mit Pyrosulfat und anschließendem Erhitzen auf 850° C entsteht Ta_2O_5; Niob bildet einen Sulfatokomplex, der mit heißer Schwefelsäure gelöst werden kann. — Aus salzsaurer Lösung kristallisiert bei Gegenwart von Titan der Mischkristall $(NH_4)_2[TiCl_6] \cdot n\ (NH_4)_2[NbOCl_5]$. — Mit organischen Basen (Methyldioctylamin in Xylol oder Tribenzylamin in Chloroform oder Methylenchlorid) wird aus der salzsauren Lösung bevorzugt Niob extrahiert. Aus den Lösungen der Pentachloride in Diisobutylketon wird mit 12 n Salzsäure hauptsächlich Tantal extrahiert. Bei der Papierchromatographie mit Methyläthylketon/10 n Salzsäure wandert Nb schneller als Ta. — An einem Anionenaustauscher wird das Tantal rascher mit 6—9 n Salzsäure eluiert. — Aus flußsaurer Lösung kristallisiert K_2TaF_7 aus, während Niob gelöst bleibt. Ebenso wird durch mehrmaliges Eindampfen der Kaliumdoppelfluoride ein unlösliches Kaliumtantalfluorid erhalten. Mit Methylisobutylketon wird Tantal aus 3—6 n flußsaurer Lösung stärker extrahiert als Niob. Ebenso wird es mit Methyläthylketon aus einer Cellulosesäule stärker eluiert. — In salzsauren Lösungen, die HF enthalten, wandert Niob rascher durch einen Anionenaustauscher (Dowex 1, Deacidite FF). — Mit begrenzten Mengen Oxalsäure wird eine Anreicherung des Niobs in der Lösung unter Bildung von Oxalatokomplexen erzielt. Mit Ammoniak, Ammoniumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat oder Harnstoff wird aus oxalsaurer Lösung bei p_H 5 bevorzugt Tantal gefällt. Bei der Papierchromatographie der komplexen Oxalate in einer salzsauren Lösung von Aceton wandert Niob schneller, ebenso beim Eluieren mit Salzsäure-Oxalsäure. Analog wird Niob aus oxalsaurer Lösung durch Tribenzylamin in Chloroform leichter extrahiert. Von einer Aluminiumoxydsäule wird das komplexe Tantaloxalat mit Oxalatlösung bei p_H 7, das Niob bei $p_H \leqq 6$ eluiert. — Ähnlich wie die Oxoverbindungen verhalten sich die Peroxoverbindungen. So fällt aus H_2O_2-haltiger, saurer Lösung mit Phenylarsinsäure oder Natriumhydrogencarbonat bevorzugt

Tantal, aus schwefelsaurer Lösung, die H_2O_2 und Oxalsäure enthält, wird mit Mono- und Di-n-butylphosphat in Di-n-butyläther bevorzugt Niob extrahiert.

[1] Angew. Chem. **71**, 153–160 (1959). Univ. Münster (Westfalen). G. Denk

Tantal. B. M. Dobkina und T. M. Maljutina[1] wenden die Methode der *Differentialspektrophotometrie*[2] auf die *Bestimmung des Tantals als Pyrogallolkomplex* in salz-oxalsaurer Lösung an. Als optimale Konzentration der Nullösung werden 0,7—0,9 mg Ta_2O_5 in 10 ml Lösung angegeben. Der Einfluß von Niob und Titan wird untersucht. In Gegenwart von 120 mg Ammoniumoxalat in 10 ml Lösung und größeren Mengen Nb und Ti kann Tantal mit einem Maximalfehler von 1% bestimmt werden. — *Arbeitsweise.* 0,1—0,2 g Einwaage schließt man im Quarztiegel mit 4—8 g Kaliumpyrosulfat auf und gibt tropfenweise konz. Schwefelsäure bis zum klaren Schmelzfluß dazu. Die erkaltete Schmelze löst man in 40 bis 50 ml 4%iger Ammoniumoxalatlösung unter Erwärmen. Man füllt mit 4%iger Ammoniumoxalatlösung auf 100 oder 200 ml auf und entnimmt 2—3 ml zur Bestimmung. Diese Lösung soll nach Verdünnen auf 10 ml 120 mg Ammoniumoxalat und 50—100 mg Kaliumpyrosulfat enthalten. Dann versetzt man mit 5 ml 8 n Salzsäure und 2 ml 20%iger Pyrogallollösung (20 g Pyrogallol gelöst in 75 ml Wasser, versetzt mit 10 ml konz. Salzsäure, die 1 ml frisch hergestellte 2 m $SnCl_2$-Lösung in konz. Salzsäure enthält, auf 100 ml aufgefüllt, filtriert und 4—5 Tage stehengelassen). Man stellt das Photometer auf 325 mμ ein, die Spaltbreite auf 1,4 mm für 0,7 mg Ta_2O_5 oder auf 1,6 mm für 0,8 mg Ta_2O_5. Die Lösung wird in einer 1 cm-Küvette im Vergleich zur Nullösung mit 0,7 oder 0,8 mg Ta_2O_5-Gehalt gemessen. Der Gehalt der unbekannten Lösung wird nach $C_x = D_x \cdot F + C_0$ berechnet. Der Faktor F wird zu 0,666 angegeben. D_x ist die gemessene optische Dichte, C_0 die Konzentration der Nullösung. Bei der Analyse ist es notwendig, den Faktor F für die Konzentrationsdifferenz zu überprüfen.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 1336—1343 (1958) [Russisch]. Staatl. Forschungsinst. f. Seltene Metalle. — [2] Siehe u. a. Hiskey, C. F.: Analyt. Chemistry **21**, 1440 (1949); Hiskey, C. F., J. Rabinowitz u. I. G. Young: Analyt. Chemistry **22**, 1464 (1950); Young, I. G., u. C. F. Hiskey: Analyt. Chemistry **23**, 506 (1951); Hiskey, C. F., u. I. G. Young: Analyt. Chemistry **23**, 1196 (1951); vgl. diese Z. **135**, 354, 355, 437 (1952); **136**, 37 (1952). H. Nieswand

Nach K. B. Jacimirskij, O. M. Drobyševa und V. I. Rigin[1] können *kleine Mengen Tantal* ($9 \cdot 54 \cdot 10^{-7}$ Mole/l) auf Grund ihrer *katalytisch beschleunigenden Wirkung auf die Wasserstoffperoxyd-Jodidreaktion* bestimmt werden, also nach dem gleichen Verfahren, nach dem auch Molybdän- und Wolframspuren festgestellt werden können[2]. Die Arbeitsweise ist in allen Fällen gleich. Auch hier bestehen lineare Beziehungen zwischen dem Tangens des Neigungswinkels (tg α) und den Konzentrationen von Tantal, Jodion, Wasserstoffperoxyd und Wasserstoff. Ionen, die die Grundreaktion nicht katalysieren (K^+, Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Al^{3+}, Zn^{2+}, Cl^-, NO_3^-, ClO_4^-) verursachen keine Störung der Tantalbestimmung. Die Fehler betragen ± 3 bis ± 9%, während das Fluorion z. B. einen relativen Fehler von -88% bringt, weil es sich mit dem Tantal komplex bindet. Titan und Zirkonium stören nicht, wenn sie als Oxalatkomplexe vorliegen. Auch Niob in der 1—3fachen Menge beeinträchtigt die Tantalbestimmung nicht.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 60—62 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Chem.-technol. Inst. Ivanovo (UdSSR). — [2] Jacimirskij K. B., u. L. P. Afanasjeva: Ž. anal. Chim. **11**, 319 (1956); Jacimirskij, K. B., u. V. I. Rigin: Ž. anal. Chim. **13**, 112 (1958); vgl. diese Z. **155**, 38 (1957); **166**, 372 (1959). O. Gautsch

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Zum Nachweis phenolartiger Verbindungen und hydroaromatischer Hydroxycarbonsäuren in Traubenbestandteilen, Wein und weinähnlichen Getränken führten K. Hennig und R. Burkhardt[1] umfangreiche papierchromatographische Untersuchungen durch. Es wurde stets zweidimensional aufsteigend mit Butanol-Eisessig-Wasser (4:1:5) in der 1. Laufrichtung und 2%iger Essigsäure oder Isopropanol-Wasser (3:2) oder Phenol-Wasser (7:3) in der 2. Laufrichtung chromatographiert. Als Sprühreagentien wurden verwendet: Natriumnitrit in verd. Essigsäure, Kaliumcyanid sowie Diazoniumverbindungen wie bisdiazotiertes Benzidin, diazotiertes p-Nitranilin + Natriumacetat, p-Diazobenzolsulfonsäure und Echtschwarzsalz K, alle Reagentien mit oder ohne Zusatz von Natriumcarbonat. — Verff. stellen ausführliche Betrachtungen über die Anwesenheit der verschiedenen Verbindungen je nach Reifezustand der Trauben bei Traubenbestandteilen und Traubensaft und in Abhängigkeit von Alter und Güte bei Wein an. Im wesentlichen handelt es sich um den Nachweis folgender Verbindungen: *D-Catechin, L-Epicatechin, L-Epigallocatechin, Gallussäure, Protocatechusäure, Ellagsäure, Gallocatechin* (Apfelwein), *Chlorogensäure, Isochlorogensäure, cis-* und *trans-Kaffeesäure, Kaffeesäurelacton, cis-* und *trans-Cumarsäure, Cumarsäurelacton, Chinasäure* und *Shikimisäure.*

[1] Weinberg und Keller **5**, 542—552, 593—600 (1958). Hess. Lehr- u. Forsch.-Anstalt Wein-, Obst- u. Gartenbau, Geisenheim/Rh. Margot Zimmermann

Vitamine. *Die gravimetrische Siliciumwolframatmethode zur Bestimmung von Thiamin* nach E. E. Vannatta und L. E. Harris[1] ist in Gegenwart störender Substanzen nicht anwendbar. E. E. Vannatta und L. E. Harris[2] haben daher ein Verfahren ausgearbeitet, das eine selektive Adsorption von Thiamin an einer gepufferten Säule aus Amberlite IRC-50 erlaubt. Die Säule wird auf p_H 5,6 gepuffert; zunächst wird mit 5%iger Salzsäure bis zum Umschlag von Methylorange eluiert, anschließend mit verdünnter Salzsäure (1:24). Genaue Vorschriften über die Vorbehandlung des Austauschers sowie über die Elution im Original.

[1] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **47**, 30 (1959). — [2] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **48**, 34—36 (1959). Univ. Columbus, Ohio (USA). L. Acker

Für die chemische Bestimmung des Vitamins D verwendet H. Tschapke[1] ein Zinn(II)-chloridreagens, das gegenüber dem bisher verwendeten Antimon(III)-chloridreagens bei gleicher Empfindlichkeit den Vorteil der größeren Spezifität hat. Lediglich Tachysterin und das Vitamin A stören; sie werden durch Adsorption an aktiviertem Talkum entfernt. — *Arbeitsweise.* Aus vitaminierten Mineralsalzmischungen wird Vitamin D mit Petroläther oder Chloroform ausgezogen. Die Extrakte werden getrocknet, eingedampft und in Chloroformlösung übergeführt. Hefesubstanzen werden durch 25 min langes Kochen mit alkoholischer n Kalilauge aufgeschlossen. Ölige Vitamin D-Lösungen werden 15 min lang mit alkoholischer 2 n Kalilauge verseift. Die Operationen sind unter Stickstoff auszuführen. Die Aufschlußflüssigkeit wird nach Abkühlen 3mal mit 40 ml peroxydfreiem Äther ausgeschüttelt. Man behandelt die gesammelten Ätherextrakte nochmal mit 40 ml 5%iger wäßriger Kalilauge, wäscht dann zur Entfernung von Alkali und Alkohol 3mal mit je 50 ml Wasser, filtriert durch eine Schicht von geglühtem Natriumsulfat (Wittscher Topf, Glasfritte 10 G 3) und wäscht mit 40 ml Äther nach. Der Äther wird unter Stickstoff abgedampft, der Rückstand mit 20 ml jeweils frisch vorbehandeltem Chloroform (Chloroform wird zur Entfernung von Alkohol mehrmals mit Wasser behandelt, über Na_2SO_4 getrocknet und destilliert) aufgenommen.

Man führt dann soviel aktiviertes Talkum (siehe unten) hinzu, bis der Inhalt eine breiige Masse darstellt. Man verschließt, schüttelt mehrmals gut durch und läßt etwa 2 min stehen. Darauf gibt man noch etwas Chloroform zu, filtriert den gesamten Inhalt durch eine Glasfritte 3 G 3, auf der sich eine dünne Schicht aktivierten Talkums befindet und spült mit Chloroform gründlich nach. Die Chloroformlösung wird nach Einengen unter Stickstoff in einem Meßkolben auf ein bestimmtes Volumen gebracht. 2 ml dieses Extraktes werden in einem Reagensglas mit Glasstopfen mit 1 ml frisch hergestelltem Zinn(II)-chloridreagens versetzt (0,1 g $SnCl_2 + 2\ H_2O$ p.a. werden mit 10 ml dest. Acetylchlorid p.a. in einem Reagensglas mit Schliffstopfen 1 min geschüttelt und 1 min stehen gelassen. Man filtriert die Lösung durch 2 aufeinander gelegte, getrocknete, durch Auskochen in Chloroform gereinigte Faltenfilter). Man schüttelt kurz durch, füllt in eine 1 cm-Küvette mit Deckglas und mißt die Extinktion im Pulfrichphotometer bei Verwendung des Filters S 50 und zwar bei Vitamin D_2 nach etwa 3 min, bei D_3 nach etwa 90 sec. Der Gehalt an iE Vitamin D_2 errechnet sich zu: Extinktion · 564 · Volumen in Milliliter/Einwaage in Gramm. Bei Vitamin D_3 tritt an Stelle von 564 der Umrechnungsfaktor 534. Beim Vergleich mit biologischen Vitamin D-Bestimmungen ergab sich bei bestrahlten Hefen eine hinreichende, bei öligen Lösungen von bestrahltem Ergosterin eine fast 100%ige Übereinstimmung. — *Aktiviertes Talkum.* Man kocht 200 g Talkum mit 1000 ml 2 n Salzsäure in einer Porzellanschale 20 min, saugt durch eine Glasfritte 2G 3 ab, wäscht bis zur neutralen Reaktion mit heißem Wasser, trocknet im Trockenschrank bei 100° C über Nacht und pulverisiert. An Hand reiner Vitamin D-Lösungen ist zu prüfen, ob das Vitamin nicht adsorbiert wird; sonst ist der Verlust in Rechnung zu stellen.

[1] Nahrung **2**, 444—449 (1958). Inst. f. Ernährung, Potsdam-Rehbrücke.

L. Acker

Über papierchromatographische Studien an Vitamin D berichten A. Mayer, C. W. Picard und F. Wokes[1]. Sie haben zunächst das Verfahren von Kodicek und Ashby[2] als eine mögliche Grundlage für quantitative Bestimmungen geprüft, konnten aber deren Ergebnisse nicht bestätigen. Sie stellen fest, daß Vitamin D in kleinen Mengen (10—40 μg) bei der Verteilung auf große Oberflächen teilweise zerstört wird. Durch gewisse Maßnahmen läßt sich ein Teil der Schwierigkeiten beheben, doch gelingt es auch dann nicht, die kleinen Mengen, wie sie bei physiologischen Untersuchungen zu erwarten sind (10 μg) quantitativ wiederzufinden. Die spektrophotometrischen Untersuchungen sprechen dafür, daß die Umwandlung des Vitamins nicht in mehreren aufeinander folgenden Stufen erfolgt, sondern daß sich mehrere Umwandlungsprodukte gleichzeitig bilden. Die Verff. sind der Meinung, daß durch ihre Untersuchungen mehr Fragen aufgeworfen als beantwortet worden sind.

[1] Pharmac. Acta Helvetiae **33**, 603—620 (1958). Wander Ltd., Kings Langley, Herts. (England). — [2] Biochemic. J. **57**, XIII (1954). L. Acker

Die Identifizierung kleiner Mengen an synthetischen Lebensmittelfarbstoffen durch Mikroelektrophorese beschreibt P. Ph. Legrand[1]. Die meisten Lebensmittelfarben sind bei p_H 8,6 elektronegativ mit Ausnahme von Auramin, Malachitgrün und Pariser Violett. Mit dem Verfahren, dessen Einzelheiten früher[2] mitgeteilt worden sind, lassen sich auch Gemische mehrerer Farben voneinander trennen. Die Elektropherogramme der verschiedenen untersuchten Farbstoffe sind im Original angegeben.

[1] Ann. Falsificat. Fraudes **52**, 5—14 (1959). — [2] Legrand, P. Ph.: Ann. Biol. Clin. No. 12 (1956); Ann. Falsificat Fraudes. **51**, 5 (1958); vgl. diese Z. **166**, 54 (1959). L. Acker

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Atmosphärische Luft. *Zum spezifischen Nachweis von Kalium in Partikeln der Größenordnung 1μ in der Luft* benutzt B. J. TUFTS[1] die Reaktion mit Natriumtetraphenyloborat. Die Methode erlaubt zugleich die Bestimmung der Größe und Anzahl der Teilchen. — *Ausführung.* Man saugt die Luftprobe durch ein Membranfilter, das danach in einer Petrischale 5 min mit einigen Millilitern 1%igem Natriumtetraphenyloboratreagens behandelt und anschließend 2mal 5 min mit jeweils frischem dest. Wasser gewaschen wird. Die Reagenslösung ist durch Zugabe von Aluminiumhydroxyd und Filtration nach 30 min stabilisiert. Im Mikroskop mit Dunkelfeldbeleuchtung zeigen sich bei Anwesenheit von Kalium große, körnige, weiße Stellen. Ammoniumion reagiert unter den gegebenen Bedingungen frühestens nach 30 min und stört somit nicht. Aus der Beziehung zwischen Flecken- und Partikelgröße $d_r/d_p = f = 10{,}3$ läßt sich d_p sehr genau (auf $\pm$ 1%) berechnen. Partikel $< 1\mu$ reagieren nicht mehr quantitativ. Kalium in unlöslichen Teilchen läßt sich mit dieser Methode ebenfalls nachweisen. In Feldversuchen wird das Aerosolfilter (Millipore Filter Co., Watertown, Mass.) am Rückspiegel eines Autos befestigt und im Stehen die Luft mit Hilfe der Scheibenwischeranlage hindurchgeschickt (26 l/min). Eine Größenverteilung der Kaliumpartikelchen in der Luft des Chicagoer Raumes wird mitgeteilt.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 242—243 (1959). Univ. Chicago, Ill. (USA).
E. BANKMANN

Zur Mikrobestimmung von Fluormonoxyd in der Luft geben E. A. PEREGUD und B. S. BOJKINA[1] eine Methode an, die auf der Reaktion von OF_2 mit KBr beruht. Das freigemachte Brom wird über eine Silicagel-Fluoresceinsäule geleitet, wobei die gelbe Farbe des Fluoresceins in die rote des gebildeten Eosins übergeht. Die Länge der Farbzone ist proportional der OF_2-Konzentration. Die optimalen Bedingungen werden wie folgt angegeben: Das Glasrohr hat einen Innendurchmesser von 2,5 mm und eine Länge von 45 mm. Das Indicatorpulver besteht aus Silicagel Msk, 260—300 μ, das mit einer Lösung von Fluorescein, KBr und K_2CO_3 getränkt worden ist[2]. Durch leichtes Klopfen mit einem Glasstab läßt man das Pulver zusammenfallen, so daß die Gesamtlänge der Säule 40 mm beträgt. Auf die Schicht bringt man etwas Watte. Man läßt 1 l Luft in 20 min durchströmen. Unter den angegebenen Bedingungen entsprechen 1 mm Farbzone 0,334 μg OF_2.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 141—142 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Wiss. Forschungsinst. f. Arbeitshygiene u. Berufskrankheiten, Leningrad (UdSSR). — [2] PEREGUD, E. A., u. B. S. BOJKINA: Ž. anal. Chim. **12**, 513 (1957); vgl. diese Z. **161**, 379 (1958).
K. HERTZOG

Die Trennung der Edelgasfraktionen, die bei der Rektifizierung von Luft anfallen, ist nach S. A. GREENE[1] durch Gasadsorptionschromatographie möglich. Aus der Neon-Fraktion können durch Adsorption an Aktivkohle bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs mit Wasserstoff als Elutionsgas Neon und Helium quantitativ bestimmt werden. Bei weiterer Temperaturerhöhung läßt sich auch der Stickstoff quantitativ desorbieren. Die Argonfraktion läßt sich nur schwierig trennen. Mit Argon als Trägergas gelingt bei Zimmertemperatur durch Molekularsiebe eine Bestimmung von Stickstoff und Sauerstoff. Die im Gemisch vorhandene Menge Argon ist dann aus der Differenz zu berechnen. Für die Trennung der Krypton-Fraktion haben sich Linde Molekularsiebe 5A gut bewährt. Mit Sauerstoff als Elutionsmittel werden zunächst bei Zimmertemperatur Argon, Krypton und

Methan getrennt; nach der Elution von Methan erwärmt man die Kolonne auf 90—100° C und eluiert dann Xenon. Die Kolonnenlänge betrug in allen Fällen 3,30 m, der äußere Durchmesser 0,65 cm. Die Trägergasgeschwindigkeit war 60 ml/min.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 480 (1959). Aerojot-General Corp., Azusa, Calif. (USA).
H. Specker

Die verschiedenen Verfahren zur Bestimmung des Schwefelwasserstoffs in Koksofengasen bespricht P. Michaelis[1] in bezug auf ihren Anwendungsbereich. Der Verf. weist darauf hin, daß sich exakte Analysen nur unter Berücksichtigung des Gehaltes an anderen Gasen und des Zeitpunktes der Probennahme ausführen lassen. Die *Bleiacetatpapierprobe*[2] eignet sich bei Einhaltung bestimmter, reproduzierbarer Bedingungen, die im Original beschrieben sind, zur Erfassung von 0,1—1 g H_2S in 100 m³, während das *Cadmiumacetat-Verfahren*[2] in bezug auf die Dauer der Probenahme stark abhängig vom H_2S-Gehalt des Gases ist, wenn zwischen 20 und 40 ml 0,1 n Jodlösung verbraucht werden sollen. Das *Natronlaugeverfahren*[3] eignet sich auch für Probenahmen über längere Zeit und gibt demnach ein gutes Bild über den Gesamt-Wirkungsgrad einer Entschwefelungsanlage.

[1] Brennstoff-Chem. **40**, 104—112 (1959). H. Robert A.G., Hamm. — [2] Seebaum, H., u. F. C. Krecke: Analytische Methoden für die Untersuchung von Kokereigas, Vulkan-Verlag Dr. W. Classen (1950), Seite 46. — [3] Michaelis, P.: Brennstoff-Chem. **37**, 323 (1956); Gas- und Wasserfach **98**, 1265 (1957).
Klaus Brodersen

Über die chromathermographische Analyse[1] von Kontaktgasen, die bei katalytischer Dehydrierung von Butan und Butenen entstehen, berichtet V. A. Kalobichin[2]. Als Adsorbent benutzt er Aluminiumoxyd (für chromatographische Zwecke, Korngröße 0,01—0,1 mm), welches auf eine Temperatur von höchstens 150° C erwärmt wird. Da sich Wasserstoff und Methan gemeinsam desorbieren, müssen sie in einer zweiten Kolonne mittels Aktivkohle getrennt werden. Der Analysengang gestaltet sich dermaßen, daß bei Raumtemperatur 20—22 ml der gasförmigen Probe in die mit Aluminiumoxyd gefüllte und mit Kohlendioxyd gesätt. Kolonne eingeführt werden. Danach werden 60 ml/min CO_2 durchgeblasen, um Wasserstoff und Methan auszuspülen und deren Volumen in einer Bürette über Kalilauge messen zu können. Mit steigender Temperatur folgt nun die Desorption von Äthan, Äthylen, Propan (nach 18 min bei 30° C) Propylen (29 min, 55° C), Butan (75° C) und Butenen (49 min, 120° C). Die Abweichungen betragen 0,2—0,9% absolut.

[1] Greene, S. A., M. L. Moberg u. E. M. Wilson: Analyt. Chemistry **28**, 1369 (1956); vgl. diese Z. **156**, 119 (1957). — [2] Zavodskaja Laborat. **25**, 154—157 (1959) [Russisch].
O. Gautsch

Gaschromatographische Analyse einiger oxydierter Produkte aus der Verbrennung von n-Hexan in Luft in einer „kühlen" Flamme. G. Kyryacos, H. R. Menapace und C. E. Boord[1] beschreiben die Identifizierung einiger oxydierter Substanzen aus der Verbrennung von n-Hexan in Luft (stöchiometrisch gemischt) in einer „kühlen" Flamme[2 3] durch gaschromatographische Trennung und anschließende IR-Untersuchung. Folgende Verbindungen konnten dabei identifiziert werden: *Äthylenoxyd, Acetaldehyd, Propylenoxyd, Propionaldehyd, Aceton, Acrolein, cis-* und *trans-2,5-Dimethyltetrahydrofuran, n-Butyraldehyd, Methyläthylketon, Methylvinylketon, 2-Äthyltetrahydrofuran, Methanol* und *Crotonaldehyd.* Zu nachfolgender Untersuchung wurden die Proben entweder in trockeneisgekühlten Fallen

ausgefroren oder mit Schwefelkohlenstoff ausgewaschen. Als Gerät wurde das früher beschriebene[2] verwendet. Infolge der Vielzahl der Verbrennungsprodukte wurden verschiedene Trennsäulen benutzt. Für die Trennung der *Olefinoxyde* und *Carbonylverbindungen* diente eine 2,4 m lange Säule (innerer ∅ 5 mm) gefüllt mit 40% Polyäthylenglykol-400 auf Johns-Manville-Firebrick C-22 (30—60 mesh). Die Säule wurde bei 30° C und mit einer Strömungsgeschwindigkeit des Heliums von 50 ml/min benutzt. Zur *Alkoholtrennung* kam eine Säule von 1,20 m Länge bei 60° C und 125 ml/min Strömungsgeschwindigkeit zur Anwendung. Die dritte Säule mit 0,6 m Länge diente bei 60° C und 400 ml/min Strömungsgeschwindigkeit zur *Wasserbestimmung*. Zahlreiche Gaschromatogramme und IR-Spektren sind als Belege wiedergegeben.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 222—225 (1959). Ohio State Univ., Columbus, Ohio (USA). — [2] Barusch, M. R., u. J. Q. Payne: Ind. Engng. Chem. **43**, 2329 (1951). — [3] Kyryacos, G., u. C. E. Boord: Analyt. Chemistry **29**, 787 (1957); vgl. diese Z. **160**, 124 (1958); Oberdorfer, P. E., Dissertation, Ohio State University, 1954; Oberdorfer, P. E., u. C. E. Boord: Division of Petroleum Chemistry, 128th Meeting, ACS, Minneapolis, Minn., September 1955. D. Jentzsch

Wasseruntersuchung. *Ein kryoskopisches Verfahren zur Bestimmung von Deuteriumoxyd in Wasser* beschreiben P. B. Reaser und G. E. Burch[1]. Durch Messung des Gefrierpunktes kann man Deuteriumoxydgehalte von 0—5% mit einer Standardabweichung von ± 0,019% bestimmen. Die Bestimmung wird mit einem Osmometer ausgeführt. Dessen Prinzip beruht darauf, daß die Temperatur von Eiskristallen, die beim Schütteln schwach unterkühlter Lösungen plötzlich gebildet werden, sehr genau mit einem Thermistor gemessen werden kann. Die Genauigkeit der Methode kann durch präzisere Erfassung des Gefrierpunktes weiter erhöht werden.

[1] Science **128**, 415—416 (1958). Tulane Univ. and Charity Hosp. New Orleans, La. (USA). H. Zimmer

Zur Analyse von schwerem Wasser beschreiben J. L. Otero-de-la-Gándara und M. Gispert-Benach[1] eine einfache und billige Apparatur, die es gestattet, die Konzentration des schweren Wassers in natürlichem Wasser durch Dichtebestimmung nach der Schwimmermethode zu erfassen. Dabei wird das schwere Wasser durch Elektrolyse bis zur genügenden Konzentration angereichert. Es werden immer 2 Kontrollen und 2 Untersuchungen durchgeführt. Der maximale relative Fehler der Bestimmung beträgt 3,5%. Das Original enthält eine ausführliche Apparaturbeschreibung mit Abbildungen sowie Tabellenmaterial über die durchgeführten Untersuchungen.

[1] An. Soc. españ. Física Quím., Ser. B **55**, 73—82 (1959). Junta de Energia Nuclear (Spanien). Irmgard Pfitzer

Über die Isolierung langlebiger Spaltprodukte aus Seewasser berichten T. T. Sugihara, H. I. James, E. J. Troianello und V. T. Bowen[1]. Aus Meerwasserproben von etwa 200 l werden *Strontium*, *Caesium*, *Cer* und *Promethium* chemisch abgetrennt. Aus den erhaltenen Konzentrationen können Rückschlüsse auf den horizontalen und vertikalen Transport dieser Elemente im Ozean gezogen werden. Strontium wird in Gegenwart von Calciumionen und ÄDTA als Carbonat gefällt und als Nitrat isoliert. In Gegenwart von Bariumchromat und Eisen(III)-hydroxyd, die in der Lösung erzeugt werden, wird Strontium als Carbonat gefällt. Nach 15 Tagen wird die Aktivität des gebildeten Tochterelementes Yttrium-90 gemessen und auf Strontium-90 berechnet. Zur Isolierung des Cäsiums-137 wird dieses zur Abtrennung störender Ionen als Kobaltinitrit gefällt und als Silicowolframat

isoliert. Durch Ionenaustausch wird es von Kalium- und Rubidiumspuren befreit und als Cäsiumperchlorat gefällt und isoliert. Cer-144 und Promethium-147 werden durch Mitfällung mit $Fe(OH)_3$ angereichert und durch Ionenaustausch- und Fällungsreaktionen isoliert. — Ausführliche chemische Arbeitsvorschriften sind dem Original zu entnehmen.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 44—49 (1959). Clark Univ. Worcester, Mass. und Ozeanographic Inst., Woods Hole, Mass. (USA). H. Zimmer

Über die Bestimmung des Gesamtsalzgehaltes von Kesselwasser durch Leitfähigkeitsmessungen berichten J. A. de Nooyer und G. B. Smit[1]. Die in dem Wasser meist vorhandenen überschüssigen OH^--Ionen müssen vor der Messung entfernt werden. Die dazu vorgeschlagene Gallussäure ist aber schlecht geeignet, da sie eine hohe Eigenleitfähigkeit aufweist, die in starkem Maße von der Konzentration abhängt. Der Verf. empfiehlt deshalb, die Gallussäure durch Pyrogallol zu ersetzen. Die Leitfähigkeit ist dann über einen weiten Konzentrationsbereich (1 bis 11 g/l Kesselwasser) konstant und niedriger als bei Anwendung der Gallussäure.

[1] Chem. Weekbl. **55**, 150 (1959) [Holländisch]. N. V. Keuring van Electrotechnische Materialien, Arnhem (Holland). H. Zimmer

Die Möglichkeit der Trennung des Kupfers von Zinn und Antimon mit Hilfe von Wofatit P bei der Analyse von Kugellagerlegierungen auf Bleibasis hat Z. Marczenko[1] untersucht. Die Trennung der drei Metalle beruht auf der unterschiedlichen Beständigkeit ihrer Komplexe mit Weinsäure. Unter optimalen Bedingungen [ammoniakalische Lösung (p_H ungefähr 9), Kationit in der NH_4^+-Form] wird das Kupfer quantitativ auf der Säule zurückgehalten, während 97—99% Sn und Sb in das Eluat gehen. Der Rest bleibt beim Kupfer und kann neben diesem nach dem Eluieren mit verd. Salzsäure bestimmt werden. Wegen dieser Doppelbestimmung hat das Verfahren gegenüber der klassischen Trennungsmethode mit Thiosulfat keine Vorteile. Es ist möglich, daß bei Verwendung von weniger sauren Kationenaustauschern bessere Resultate erzielt werden können. — Die durchgeführten Versuche sind im Original genau beschrieben.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **2**, 255—261 (1957) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. allg. Chem. Warszawa (Polen). M. Hřivnáč

Zur spektralanalytischen halbquantitativen Bestimmung von Lithiumspuren im metallischen Calcium versetzen J. Czakow und Z. Radwan[1] 0,5 g der zu untersuchenden Probe mit Wasser, verdampfen zur Trockne, zerreiben den Rückstand in einer Achatschale und bringen 0,05 g davon in die untere hohle Kupferelektrode. Die obere Elektrode ist ein fester Kupferstab. Standardproben werden erhalten, indem man zu 0,5 g spektralreinem Calciumhydroxyd gemessene Mengen Li_2CO_3-Standardlösung (1 μg Li/ml) zufügt und das Produkt wie oben verarbeitet. Die Anregung erfolgt im Wechselstrombogen (220 V, 9 Amp.). Zur Auswertung dient die Linie Li 6707,84 Å und der Untergrund in der Nähe dieser Linie. Im studierten Konzentrationsbereich von 3—12 ppm Li beträgt die erreichbare Reproduzierbarkeit der Bestimmung $\pm 14{,}5\%$. Die Methode versagt in Anwesenheit größerer Mengen von K-Salzen oder von anderen die Li-Linie beeinflussenden Elementen.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **2**, 245—248 (1957) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. f. Kernforsch., Akad. Wiss., Warszawa (Polen). M. Hřivnáč

Zur volumetrischen Bestimmung kleiner Chloridmengen in Titan und Zirkonium haben D. Price und F. R. Coe[1] folgende Methode mit Dead stop-Endpunktsanzeige ausgearbeitet: 1 g Probe wird in 60 ml Schwefelsäure (1 + 4) und 1 ml

Fluorborsäure (280 ml Flußsäure werden bei 10° C in kleinen Anteilen mit 130 g Borsäure gemischt) unter Erwärmen und Aufrechterhalten des Volumens durch Wasserzugabe gelöst. Mit geringem Salpetersäureüberschuß wird unter Erhitzen bis zum Sieden oxydiert. Falls erforderlich, wird dann filtriert (Whatman Nr. 40). Die Lösung wird mit 0,01 n Silbernitratlösung bei eingetauchter Bürettenspitze schnell, zuletzt mit 0,1 ml-Zugaben titriert. Als Indicatorelektroden dienen anodisch in 2%iger Kaliumchloridlösung mit 1,5 V chlorierte Silberdrähte (gegen Platinkathode, 5 min) von 1 cm freier Länge. Sie werden mit 30 mV polarisiert. 1 mg Chlorid ist auf $\pm 1\%$ genau bestimmbar, und nur 0,5 μg Chlorid liefern noch einen auf 20% genau reproduzierbaren Äquivalenzpunkt. Die Bestimmung von Silber nach dieser Methode wird noch bearbeitet.

[1] Analyst **84**, 55—62 (1959). Kynoch Works, Witton, Birmingham (England). K. Cruse

D. Price und F. R. Coe[1] haben diese Methode auch auf die *Analyse von Papier, Pappe und ähnlichem Material* sowie auf die *Analyse von Wasser* ausgedehnt. 20 g des festen Materials werden zerschnitten, 30 min mit 300 ml Wasser unter gelindem Sieden ausgelaugt, dann durch ein Whatman-Filter Nr. 541 dekantiert und nachgewaschen. Von dem auf 500 ml aufgefüllten Filtrat werden 100 ml — ebensoviel bei Untersuchung einer Wasserprobe — mit 10 ml Eisessig versetzt und mit 0,01 n Silbernitratlösung titriert. In Testanalysen werden nach dieser Methode die gleichen Ergebnisse gewonnen wie gravimetrisch oder — wo möglich — volumetrisch. Der Eisessigzusatz setzt die AgCl-Löslichkeit herab und erhöht damit die Empfindlichkeit der Dead stop-Anzeige.

[1] Analyst **84**, 62—64 (1959). K. Cruse

Ein colorimetrisches Verfahren zur Bestimmung von Wismut in Legierungen beschreiben M. P. Grotheer und J. L. Lambert[1]. Wismut bildet mit dem Azofarbstoff „*Amaranth*" einen unlöslichen Komplex, in dem 3 Wismutionen auf 1 Mol Farbstoff gebunden sind. Der Komplex kann mit Na-Dihydrogenphosphatlösung zersetzt und die Absorption des freien Farbstoffes bei 521 mμ gemessen werden. Das Verfahren wird durch Thorium, Zirkonium, Cer und Eisen gestört, jedoch liegen diese Metalle in Wismutlegierungen nicht vor. *Ausführung.* 10 bis 100 mg der Wismutlegierung werden mit der gleichen Menge an Quecksilber unter Rühren schwach erwärmt. Das Amalgam wird in 0,5 ml gesättigter Borsäurelösung unter Zusatz von etwas konz. Salpetersäure (0,6—1,0 ml) bei 15—25° C gelöst. Die erhaltene Lösung wird mit 500 ml 2%iger Borsäure verdünnt und mit Wasser auf 1000 ml aufgefüllt. Der p_H-Wert der Lösung soll 2,3—3,0 betragen. Andernfalls wird er durch tropfenweisen Zusatz von konz. Salpetersäure eingestellt. 10 ml oder 20 ml werden entnommen und mit 0,5 ml bzw. 1,0 ml 0,2%iger Farbstofflösung versetzt. Nach 5—20 min wird die Lösung durch ein Filter filtriert, das mit frisch gefälltem und gewaschenem Bariumsulfat imprägniert ist. Zur Filtration wird eine bereits beschriebene Apparatur[2] benutzt. Der Niederschlag wird 2—4mal mit je 5,0 ml 1%iger Borsäurelösung (p_H 3,0—3,5) ausgewaschen. Der Überschuß an Waschlösung wird sorgfältig entfernt. Man läßt noch 10,0 ml 1%ige Lösung von $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$ durch das Filter fließen und mißt die Absorption des Filtrates, das den freigesetzten Farbstoff enthält, bei 521 mμ. Der Wismutgehalt wird einer Eichkurve entnommen, die unter gleichen Bedingungen aufgestellt wird. Der Maximalfehler der Bestimmung ist kleiner als 4%. Beleganalysen an Wismutlegierungen zeigen die Brauchbarkeit des Verfahrens.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1997—1999 (1958). State College, Manhattan, Kan. (USA). — [2] Lambert, J. L., T. E. Moore u. P. Arthur: Analyt. Chemistry **23**, 1193 (1951). H. Zimmer

Eisen, Stahl. *In Studien zur polarographischen Analyse von Stählen* haben M. Kawahata, H. Mochizuki und R. Kajiyama[1] eine polarographische Bestimmung von Mo, W, Ti und Nb in Phosphorsäure ausgearbeitet. In 6 m Phosphorsäure liegen auswertbare Stufen für *Mo* bei +0,17 V und −0,36 V, für *W* bei −0,46 V und für *Ti* bei +0,23 V und −0,18 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode. *Nb* wird am besten in 6 m Phosphorsäure mit 14,5 n Schwefelsäure analysiert (bei −0,58 V). Die Stufenhöhen sind im Bereich 10^{-3} bis 10^{-4} m Lösungen der Konzentration proportional mit einer Ausnahme bei *Ti*, wo sich die Hydrolyse von $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ m Lösungen ab störend bemerkbar macht. *Nb* kann neben allen anderen Elementen, *Ti* neben *W* analysiert werden. Jeweils ein Drittel des Gehaltes eines leichter reduzierbaren Elements stört die Analyse nicht.

[1] Jap. Analyst 8, 25—30 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Nippon Yakin Kogyo Co., Ltd., Kawasaki (Japan). K. Cruse

Zur Bestimmung von metallischem Nickel neben Nickel(II)-oxyd in Nickelkatalysatoren beschreibt E. Krejcar[1] ein gasometrisches Verfahren, das an Stelle des früher[2] angegebenen oxydimetrischen Verfahrens angewendet werden kann und mit diesem auf 1—3% (relativ) übereinstimmende Werte liefert. Es wird die bei der Auflösung des Gemisches von Ni und NiO in Salzsäure entwickelte Wasserstoffmenge gemessen, die dem Ni-Metall äquivalent ist. Die zur Analyse dienende verbesserte Einrichtung ist in Abb. 1 veranschaulicht; der obere Teil der Apparatur (im Temperierungsmantel) dient zur Volumenmessung des Wasserstoffs, der untere Zersetzungsteil taucht direkt in einen Thermostaten. Als Sperrflüssigkeit wird Wasser benutzt. — *Arbeitsweise.* Zur eingewogenen Menge des Katalysators in dem Kolben *1* fügt man 10 ml ausgekochtes Wasser aus der Röhre *4* und erhitzt die gebildete Suspension zum Kochen, um die adsorbierten Gase zum größten Teil auszutreiben (der Dreiweghahn *E* ist in die Atmosphäre geöffnet). Nach Schließen von *E* bringt man das ganze System sorgfältig auf Normaltemperatur und stellt mit Hilfe des Niveaugefäßes *A* das Verschlußwasser in der Meßröhre *C* auf die obere Marke ein (in der Röhre *B* steht die Sperrflüssigkeit gleich hoch). In die Röhre *4* hat man inzwischen 10 ml 4 n Salzsäure eingebracht und Hahn *5* geschlossen. Durch Drehen des Dreiweghahns *E* werden die Röhren *C* und *D* verbunden und durch Öffnen des Hahnes *2* wird die Säure in den Reaktionskolben *1* eingelassen; die Auflösung von Ni kann durch Erwärmen beschleunigt werden. Nach beendeter Lösung wird das ganze System erneut temperiert, worauf man bei geschlossenem Hahn *E* in den Röhren *B* und *C* mittels Gefäß *A* Niveaugleichheit herstellt, in *C* das Volumen des entstandenen Wasserstoffs abliest und auf Normalbedingungen umrechnet.

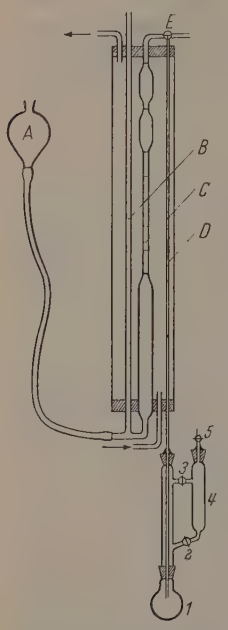

Abb. 1. Apparat zur Bestimmung von metallischem Nickel neben Nickeloxyd nach Krejcar

[1] Chem. Listy **52**, 2410—2411 (1958) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. f. Öle u. Fette Prag (ČSR). — [2] Krejcar, E.: Chem. Listy, **51**, 2137 (1957); vgl. diese Z. **163**, 393 (1958). M. Hřivnáč

Zur spektrographischen Bestimmung von Spuren Bor in Graphit haben S. Held und S. Skalska[1] ihre frühere Arbeitsmethodik[2] vereinfacht. Auf die Verbrennung der Graphitproben mit Kalk als Trägersubstanz wird jetzt verzichtet; die zu untersuchenden Proben werden direkt im Wechselstrombogen (10—12 Amp.) zwischen Kupferelektroden (⌀ 7 mm; Tiefe der Höhlung 5 mm; Elektrodenabstand 3 mm) angeregt. Auf der Arbeitskurve wird wie früher die Intensität der Borlinie 2497,7 Å nach Untergrundkorrektur gegen die Konzentration aufgetragen. Die Standardproben werden durch Zusammenmischen, Vermahlen und Durchsieben von reinem Graphit (maximal etwa 0,5 μg B/g enthaltend) mit einer anderen Graphitsorte (etwa 10—15 μg B/g enthaltend) in der Weise zubereitet, daß eine Konzentrationsreihe der Proben mit etwa 0,5—8 μg B/g erhalten wird. Die Bestimmungsfehler betragen etwa 1—8% (angenäherte Bestimmungen können auch visuell durchgeführt werden). — Die Methode ist in der beschriebenen Durchführungsart besonders zur raschen Serienarbeit geeignet; die nichtgraphitischen Materialien (Kohle, Koks, Ruß) können jedoch nicht ohne Trägersubstanz zur Emission gebracht werden.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **2**, 327—330 (1957) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. allg. Chem., Warszawa (Polen). — [2] Skalska, S., u. S. Held: Chem. analit. (Warszawa) **1**, 294 (1956); vgl. diese Z. **164**, 366 (1958). M. Hřivnáč

Zur quantitativen Analyse von Aluminium, Kieselsäure, Eisen, Titan, Calcium, Magnesium, Natrium und Kalium in Aluminiumsilicaten schlägt I. A. Woinowitsch[1] ein kombiniertes Verfahren vor. Aluminium und Kieselsäure werden spektrochemisch im Bogen bestimmt. Durch mehrjährige Erfahrung und Mittelwerte aus mehreren Einzelbestimmungen wird fast die Genauigkeit des klassischen, aber viel umständlicheren Verfahrens erreicht. Zur Bestimmung von Titan und Eisen schließt man die Probe mit Schwefelsäure und Flußsäure auf, fällt Aluminium, Eisen und Titan in Gegenwart von Harnstoff mit Ammoniak und bestimmt Titan und Eisen photometrisch mit Perhydrol bzw. Sulfosalicylsäure. In einem Teil des Filtrates titriert man in bekannter Weise Magnesium und Calcium komplexometrisch; in einem anderen Teil werden Natrium und Kalium flammenphotometrisch nachgewiesen. Der Zeitgewinn ist gegenüber dem klassischen Verfahren erheblich bei fast gleicher Genauigkeit der Einzelbestimmungen.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 299—302 (1958). Centre Nat. d'Etudes et de Recherches Ceramiques, Paris (Frankreich). H. Specker

Zur photocolorimetrischen Bestimmung von kleinen Mengen Silicium in schwer löslichen Fluoriden haben W. Augustyn und Z. Sosin[1] das für lösliche Fluoride bestimmte Verfahren von A. Jewsbury[2] passend abgeändert. Bei diesem Verfahren wird die Kieselsäure als Silicomolybdat colorimetriert, nachdem man das vorhandene Fluor an Borsäure gebunden hat. — *Ausführung.* a) Von gefälltem Calciumfluorid, Aluminiumfluorid oder Kryolith wägt man in eine Platinschale soviel ein, daß die Probe nicht mehr als 0,36 g F enthält. Zu dieser Probe gibt man ein bekanntes Volumen der Si-Standardlösung (Konzentration 0,0005 g SiO_2/ml; hergestellt durch Lösen von 1,566 g Na_2SiF_6 in 1 l Wasser), dampft ein und trocknet bei 200° C. Den trockenen Rest versetzt man mit 5 ml 5 n Salpetersäure und 40 ml Wasser und gibt nach einiger Zeit noch 4 g Borsäure dazu; die Lösung wird bis zum vollkommenen Auflösen der Borsäure mäßig erwärmt. Die klare Lösung wird in einem 100 ml-Meßkolben mit 10 ml 10%iger Ammoniummolybdatlösung versetzt und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Nach 8 min Stehen mißt man die Extinktion in einer 5 cm-Küvette im Pulfrich-Photometer unter Verwendung des Filters S42; als Vergleichslösung dient die gleichwertig hergestellte, aber nicht mit Si-Standardlösung versetzte Lösung der Probe. — b) Natürlich vorkommender

Flußspat oder Kryolith oder die synthetisch hergestellten, geglühten Produkte müssen in der Schmelze aufgeschlossen werden. Dazu wägt man etwa 0,5 g Kryolith (bzw. 0,3 g CaF_2) in einen Platintiegel ein, fügt ein bekanntes Volumen Si-Standardlösung hinzu und dampft am Sandbade zur Trockne ein. Der Rückstand wird mit 3—5 g Natriumcarbonat 45 min lang unter Rühren bei 1000° C zusammengeschmolzen. Nach dem Abkühlen wird die Schmelze durch tropfenweiser Zusatz von 5 n Salpetersäure (14—16 ml) gelöst. Man fügt 4 g Borsäure zu und verfährt weiter wie oben. — Geglühtes Aluminiumfluorid kann nur durch alkalische Schmelze unter Zusatz von NaF in Lösung gebracht werden. — Gehalte von 0,02 bis 1,2% SiO_2 können mit einem Fehler von etwa 2—12% (relativ) bestimmt werden. Das Verfahren ist zur analytischen Kontrolle der CaF_2-, Kryolith- oder AlF_3-Fabrikation geeignet.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **2**, 305—314 (1957) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. anorg. Chem., Gliwice (Polen). — [2] Analyst **75**, 256 (1950); vgl. diese Z. **133**, 293 (1951). M. Hřivnáč

Zur Bestimmung von Magnesiumspuren in Natriumchlorid, das als Urtitersubstanz verwendet wird, empfehlen K. Satô und K. Takauchi[1] die von C. K. Mann und J. H. Yoe[2] angegebene photometrische Methode mit *Xylidylblau*. Noch 0,0002% Mg können auf diesem Wege erfaßt werden. Bei Aufstellung der Eichkurve ist der Einfluß der großen NaCl-Konzentration auf die Farbe zu berücksichtigen. Die Verff. zeigen, daß es trotz höchster Reinigung kein absolut magnesiumfreies Natriumchlorid gibt. Der wahre Mg-Gehalt wird also durch lineare Extrapolation gefunden. Der Anfangspunkt der Eichkurve ergibt sich nach Maskierung des Magnesiums mit ÄDTA.

[1] Jap. Analyst **8**, 190—196 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Osaka Ind. Res. Inst. (Japan). — [2] Analyt. Chemistry **28**, 202 (1956); Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 155 (1957); vgl. diese Z. **153**, 197 (1957); **158**, 126 (1957). Klaus Brodersen

Ein einfaches komplexometrisches Titrationsverfahren zur Bestimmung von Zink und Cadmium in Galvanisationsbädern, in denen diese Metalle als Cyankomplexe vorhanden sind, beschreibt I. Dubský[1]. Zur Zerstörung der Zn- und Cd-Cyankomplexe wird Aceton empfohlen; die Cyankomplexe anderer Metalle (Cu, Ni, Co, Fe, Hg) werden durch Acetoneinwirkung nicht zerlegt. — *Ausführung. Zur Zn-Bestimmung in den Bädern zur Vermessingung und alkalischen Verzinkung* verdünnt man 10 ml des zu untersuchenden Bades im 100 ml-Meßkolben mit Wasser bis zur Marke. Von *Galvanisierungssalzen* löst man 1—2 g in Wasser zu 100 ml. Von der einen oder anderen Lösung werden 10 ml mit etwas Wasser verdünnt, mit 30—50 ml reines Aceton und anschließend mit 10—15 ml Ammoniakpuffer (p_H 10; 54 g NH_4Cl + 350 ml konz. Ammoniak in 1 l Wasser) versetzt. Unmittelbar darauf wird mit 0,5 m ÄDTA-Lösung gegen Eriochromschwarz T als Indicator titriert. Bei richtigem Vollenden der Titration soll die titrierte Lösung nach Zugabe einer kleinen Menge Aceton nicht in Violett umschlagen; andernfalls wird die Titration erneut bis zum Auftreten der hellblauen Färbung fortgesetzt. — Bei der gleichartig durchgeführten Bestimmung von *Cd in den Cadmierungsbädern* wird die komplexometrische Bestimmung wegen des unschärferen Farbumschlags des Indicators auf die Art vorgenommen, daß man einen ÄDTA-Überschuß zusetzt und mit $MgSO_4$-Lösung zurücktitriert oder 1 ml 0,05 m $MgSO_4$-Lösung zufügt und mit ÄDTA-Lösung titriert. Die dem $MgSO_4$-Zusatz entsprechende ÄDTA-Menge muß von dem Titrationsgesamtverbrauch abgezogen werden.

[1] Chem. Průmysl **9**, 80—81 (1959) [Tschechisch]. Jablonecká bižuterie, n.p., (Gablonzer Bijouterie), Jablonec n. Nis. (Gablonz/Neiße) (ČSR). M. Hřivnáč

Bodenuntersuchung. M. Schnitzer, J. R. Wright und I. Hoffman[1] benutzen die *Thermowaage zur Bestimmung des hygroskopischen Wassers, der organischen Substanz und der Carbonate in mineralischen Böden und Tonen.* Durch Messung der Gewichtsverluste bei verschieden hoher Temperatur erhalten sie Kurven mit charakteristischen Knicken. — *Arbeitsweise.* 50—300 mg im Achatmörser zerstoßenes lufttrockenes durch ein 0,5 mm-Sieb getriebenes Material unterwirft man in einem Platintiegel auf einer Thermowaage der Pyrolyse. Mit einem Quarztiegel mit Quarzwolle und einem Quarzdeckel verschließt man den Schornstein des Veraschungsofens. Man wägt den Gewichtsverlust mit der Empfindlichkeit von 0,1 mg. Aus den Kurven des Gewichtsverlustes verschiedener Böden läßt sich erkennen, daß hygroskopisches Wasser bei Temperaturen von 150 bis 180° C ausgetrieben wird. Bei Temperaturen von 210—240° C beginnt die Pyrolyse der organischen Substanz, aber es besteht die Möglichkeit, daß auch noch bei diesen Temperaturen hygroskopisches Wasser ausgetrieben wird. Die Pyrolyse der organischen Substanz ist bei Temperaturen von etwa 550° C beendet. Bei 600 bis 780° C wird das Carbonat zerstört.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 440—444 (1959). Dept. Agric., Ottawa (Canada).
W. Grütz

Zur Ermittlung des T-Wertes nach A. Mehlich[1] bestimmt G. Hoffmann[2] das rückgetauschte Barium nicht mehr gravimetrisch, sondern nach Fällung mit Ammoniumchromat durch Bestimmung des Überschusses des Fällungsmittels jodometrisch. Aus der Differenz zu einem Blindwert wird der Bariumgehalt berechnet. — *Arbeitsweise.* 100 ml der Rücktauschlösung (= 4 g Boden) erhitzt man in einem 200 ml-Meßkolben mit 20 ml etwa 0,1 n Ammoniumchromatlösung, kühlt ab, füllt auf und filtriert durch ein Faltenfilter (Schl. u. Sch. 605 h). Zu den letzten 100 ml des Filtrates (= 2 g Boden) gibt man in einem 300 ml-Erlenmeyer-Kolben 1 ml einer 50%igen Kaliumjodidlösung und 10 ml Salzsäure (D 1,125) und titriert mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung das ausgeschiedene Jod, wie üblich. In gleicher Weise wird ein Blindwert bestimmt. 1 ml 0,1 n Thiosulfatlösung entspricht 0,0667 mval Ba.

[1] Schachtschabel, P.: Methodenbuch, 3. Aufl., 1, 59. Neudamm: Neumann. — [2] Landwirtsch. Forsch. **11**, 235—237 (1958). Techn. Hochsch. München.
W. Grütz

Über die photometrische Kobaltbestimmung mit β-Nitroso-α-naphthol (NN) in landwirtschaftlichen Produkten berichtet H. Schüller[1]. Die auf Kobalt zu prüfende Lösung wird zur Maskierung von störenden Metallionen mit Natriumcitratlösung versetzt. Der Einfluß von Mangan wird durch Zugabe von Wasserstoffperoxyd ausgeschaltet. Sehr stark stört Platin, das beim Arbeiten mit Platingefäßen eingeschleppt wird. Die Störungen können auf verschiedene Art beseitigt werden (siehe unten). — *Ausführung.* Nach sorgfältiger Zerkleinerung der Proben, die so geschehen muß, daß keine Metallspuren eingeschleppt werden, werden etwa 20 g Substanz durch 3 Std Erhitzen im Muffelofen (550° C) verascht. Die Asche wird in Salzsäure aufgenommen, filtriert und mit heißem Wasser gewaschen. Die Kieselsäure wird abgeraucht und etwa noch vorhandene organische Substanz durch abermaliges Veraschen zerstört. Die Kieselsäure muß völlig entfernt werden. Die Filtrate und Waschwässer werden vereinigt und auf 100 ml aufgefüllt. Anorganische Substanzen werden gleich in Salzsäure gelöst. Zur Kobaltbestimmung werden 25—50 ml der Lösung mit 10 ml (bei kalkreichen Proben 20 ml) 40%iger Natriumcitratlösung (p_H 7) versetzt, mit 2 n Natronlauge oder Salzsäure wird ein p_H-Wert von 4 eingestellt. Nach Zusatz von 10 ml 3%igem Wasserstoffperoxyd wird 1,0 ml

Reagenslösung zugefügt und das Volumen auf etwa 100 ml gebracht. Die Lösung bleibt über Nacht stehen. Dann gibt man 25 ml Toluol zu und schüttelt 5 min aus. Die organische Phase wird abgetrennt und mit 20 ml 2 n Salzsäure extrahiert. Die Säure wird abgelassen und es wird mit 20 ml 2 n Natronlauge ausgeschüttelt. Die wäßrige Phase wird verworfen und die Laugenbehandlung wiederholt. Die organische Phase wird abgetrennt und filtriert. Die Absorption wird bei 310 mμ oder 365 mμ gegen einen Blindansatz gemessen. Bei hohen Kobaltgehalten kann man 2 ml Reagenslösung zugeben und die Lösung nach 2 Std aufarbeiten. Beleganalysen zeigen die Brauchbarkeit des Verfahrens. — Zur Beseitigung der Störungen durch Platin werden 3 Verfahren angegeben. Das einfachste und meist gangbare Verfahren besteht in der Entfernung des Platins mit Hilfe eines Anionenaustauschers. Man füllt eine Bürette mit etwa 20 ml Dowex-2-X 8, 20—50 mesh, bringt mit 2 n Salzsäure in die Chloridform, wäscht mit Wasser bis das Filtrat p_H 5 besitzt und gibt dann 25—50 ml Probelösung auf, die man vorher mit verd. Lauge auf p_H 1—2 gebracht hat. Man wäscht zunächst mit den ersten 20 ml Eluat und dann mit Wasser, bis das Ausgangs-p_H 5 wieder erreicht ist. Das Filtrat wird, wie angegeben, auf Kobalt weiter untersucht. Die Methode versagt, wenn große Mengen Phosphorsäure zugegen sind. Für diesen Fall wird eine etwas umständlichere Trennungsmethode oder ein Näherungsverfahren ohne Trennung empfohlen, bei dem Extinktionen bei 2 verschiedenen Wellenlängen (365 und 420 mm) gemessen werden. Beide Verfahren sind im Original genau beschrieben. — *Reagenslösung.* 1 g β-Nitroso-α-Naphthol wird in 50 ml Eisessig gelöst. Nach dem Zusatz von 1 kg Aktivkohle wird mit Eisessig auf 100 ml ergänzt. Unmittelbar vor Gebrauch wird filtriert.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 107—121. Landwirtschaftl.-Chem. Bundesversuchsanst. Wien (Österreich). H. Zimmer

Über die Auftrennung des Paraffin-Cycloparaffinanteils von Naphtha in Normal-, Iso- und Cycloparaffin berichten M. S. Norris und J. G. O'Connor[1]. Die Probe wird auf eine mit Molekularsieb 5 A gefüllte Chromatographie-Säule aufgegeben und mit Isopentan eluiert. Hierbei verlassen Iso- und Cycloparaffine gemeinsam die Säule (mit 35 ml Lösungsmittel werden 95% erfaßt), während die n-Paraffine adsorbiert bleiben und erst durch anschließendes Waschen mit etwa 400 ml heißem n-Pentan zu etwa 85% desorbiert werden. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels resultiert eine aus n- sowie eine aus Iso-Cycloparaffinen bestehende Fraktion. Diese läßt sich nach der von B. J. Mair, J. J. Montgar und F. D. Rossini[2] angegebenen Methode durch Verteilungschromatographie an einer mit Diäthylenglykolmonomethyläther beladenen Silicagelsäule auftrennen, wobei ein fluorierter cyclischer Äther ($C_8F_{16}O$) als Eluierungsmittel dient. Hierbei werden die verzweigten vor den cyclischen Kohlenwasserstoffen eluiert. Die hierbei anzuwendende Arbeitsweise sowie die erforderliche Apparatur ist ausführlich im Original (8 Abb., 7 Tab. mit Trennungen von Gemischen bis zu 8 Komponenten) beschrieben.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 275—279 (1959). Gulf Res. Develop. Co., Pittsburgh, Pa. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **28**, 56 (1956); vgl. diese Z. **153**, 142 (1956).
H. Garschagen

Massenspektrometrische Analysen mittelviscoser Schmieröle. M. L. André und M. J. O'Neal jr.[1] untersuchten 7 *mittelviscose amerikanische Schmieröle* verschiedener Herkunft mit dem Massenspektrometer. Der Aromatenanteil lag zwischen 15 und 29%, der Anteil an Isoparaffinen zwischen 1 und 20%. Der Gehalt an Polyaromaten betrug 4—8%. Die Viscosität wird nicht nur vom Molekulargewicht sondern von der Struktur und Art der Komponenten bestimmt. Gesättigte KW-Stoffe haben die niedrigste, Polyaromaten die höchste Viscosität. Der Einfluß

der kondensierten Cycloparaffine auf die Viscosität ist schwächer als die der Polyaromaten. Doch schwankte der Gehalt an Cycloparaffinen bei den untersuchten Ölen fast gar nicht, so daß der Einfluß dieser Komponente nicht näher untersucht werden konnte. Der Viscositätsindex steigt mit wachsendem Gehalt an Isoparaffinen und fällt mit steigendem Cycloparaffingehalt. — Durch Extraktion mit Furfurol werden hauptsächlich die Aromaten entfernt, aber auch ein Teil der Cycloparaffine.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 164—169 (1959). Shell Oil Co., Houston, Tex. (USA).
J. Rasch

Die Bestimmung von Kupfer in Kupferlinoleat kann nach Untersuchungen von C. A. Lucchesi, J. A. Stearns und C. F. Hirn[1] durch Titration mit ÄDTA in essigsaurer Lösung gegen PAN als Indicator erfolgen. Das Kupfer wird mit heißer Salpetersäure aus der Probe herausgelöst. Die Analyse, die ebenso gute Werte liefert wie die Elektrolyse, kann in 1 Std durchgeführt werden. — *Ausführung.* Man löst 0,15 g der Probe durch Kochen mit 10 ml Salpetersäure (1:3), filtriert und wäscht mit heißem Wasser. Das Filtrat versetzt man mit Ammoniak (1:3) bis zur Blau- oder Grünfärbung und bringt es dann unter Kontrolle mit p_H-Papier auf p_H 7. Man fügt zur Lösung, die ein Volumen von etwa 125 ml haben soll, 1 ml Eisessig und 6 Tr. einer 0,1%igen Lösung von PAN in Methanol und titriert mit 0,01 m ÄDTA-Lösung nach Gelbgrün, am besten gegen eine Vergleichslösung von 6 Tr. Indicator in 125 ml angesäuertem Wasser.

[1] Chemist-Analyst **48**, 9—10 (1959). Sherwin-Williams Co., Chicago, Ill. (USA).
G. Denk

Über die Phosphorbestimmung in textilen Gewebeproben berichten U. Bartels und H. Hoyme[1]. Beim Vergleich verschiedener Aufschluß- und Endbestimmungsverfahren erwies sich bei Phosphorgehalten von über 5% ein modifizierter Schöniger-Aufschluß[2] als sehr geeignet, während bei geringen Phosphorgehalten der Naßaufschluß nach Bolin-Stamberg[3], in abgewandelter Form, gute Ergebnisse liefert. — *Ausführung.* Zum *modifizierten Aufschluß nach* Schöniger werden in einen 500 ml-Erlenmeyer-Kolben 10 ml eines Gemisches aus 30 ml konz. Schwefelsäure und 1000 ml Salpetersäure (D = 1,20) und 5 Tr. 30%iges Wasserstoffperoxyd sowie 50 ml Wasser gegeben. 20—30 mg der Probe werden in einem Stück Filtrierpapier verpackt und in ein Platinnetz gehängt, das am Schliffstopfen des Kolbens befestigt ist. Nach der Verbrennung bleibt der Kolben noch 30 min stehen. Es wird dann zur Zerstörung des Wasserstoffperoxyds einige Minuten aufgekocht und die Lösung mit konz. Ammoniaklösung schwach alkalisch gemacht. — Für den *modifizierten Aufschluß nach* Bolin-Stamberg werden 200 mg der Probe mit 3 ml 70%iger Perchlorsäure versetzt und nach der Zugabe von 2 ml konz. Schwefelsäure vorsichtig erwärmt. Wenn die Lösung klar und farblos ist, was im allgemeinen nach 5—10 min der Fall ist, wird sie abgekühlt und mit Wasser auf etwa 100 ml verdünnt. Anschließend wird durch Zusatz von konz. Ammoniak die Lösung schwach ammoniakalisch gemacht. — Zur *Endbestimmung* wurde die Fällung als Molybdat sowie als Magnesiumpyrophosphat erprobt. Ebenfalls reproduzierbare Werte liefert die komplexometrische Phosphattitration. Bei diesem Verfahren ist die Standardabweichung wesentlich geringer, als bei den gravimetrischen Methoden.

[1] Chem. Techn. **11**, 156—157 (1959). Dtsch. Akad. Wiss. Teltow-Seehof. — [2] Schöniger, W.: Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 869; vgl. diese Z. **154**, 158 (1957). — [3] Bolin, D. W., u. O. E. Stamberg: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **16**, 345 (1944).
H. Zimmer

Über die Bestimmung der Hexosen und Pentosen in Sulfitablaugen berichten B. Pszonka und K. Sarnecki[1]. Da die üblichen Reduktionsmethoden ungenaue Werte liefern, ermittelt man die Hexosen durch Gärung, während die Pentosen titrimetrisch durch die Bestimmung von Furfurol und Furancarboxylsäure erfaßt werden. Methylpentosen können nicht bestimmt werden. — *Arbeitsweise. Bestimmung der reduzierenden Substanzen.* Man erhitzt 10 ml Fehling-Lösung I, und 10 ml Fehling-Lösung II und 20 ml Wasser mit einigen Siedesteinen 3—4 min zum Sieden, fügt 10 ml der neutralisierten Sulfitablauge hinzu und erhitzt erneut 3 min zum Kochen. Nach dem Kühlen fügt man 10 ml 30%ige Kaliumjodidlösung und 10 ml 25%ige Schwefelsäure hinzu und titriert das ausgeschiedene Jod mit 0,1 n Thiosulfatlösung. Eine Blindprobe, die man ebenso behandelt hat, wird in Rechnung gestellt. Der jodometrisch gefundene Wert ist ein Maß für die anwesenden reduzierenden Substanzen. — Zur *Bestimmung der Glucose* schließt man nun eine *Fermentation* an, die folgendermaßen durchgeführt wird. Man fügt zu 50 ml der Ablauge 2 g Hefe und 0,5 ml Nährlösung (Ammoniumphosphat und Ammoniumsulfat) und hält 46 Std bei 28—30° C. Anschließend bestimmt man in der oben beschriebenen Weise die noch vorhandenen reduzierenden Substanzen. Die Differenz zwischen der 1. und der 2. Bestimmung ergibt die Menge an Glucose. — *Bestimmung der Pentosen.* Man versetzt 10 ml der zu untersuchenden Ablauge mit 100 ml 13%iger Salzsäure (D 1,065), fügt 2 g Paraffin hinzu und destilliert im Laufe von 10—11 min 30 ml ab. Man überführt das Destillat in einen Meßkolben und bringt die Flüssigkeit im Destillierkolben auf das ursprüngliche Volumen, indem man 30 ml der Salzsäure hinzufügt. Diesen Vorgang wiederholt man bis im Destillat kein Furfurol mehr nachweisbar ist, und füllt die bis dahin angefallenen Destillate mit 13%iger Salzsäure auf 500 ml auf. Zu 25 ml der Probe fügt man 200 ml Wasser und 30 ml 0,2 n Bromwasser. Nach 2 min versetzt man mit 2 g Kaliumjodid und titriert nach 5 min das ausgeschiedene Jod mit 0,02 n Thiosulfatlösung. Eine Blindprobe läuft parallel.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 699—702 (1958) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Pulp and Paper Res. Inst., Łódź (Polen). K. Söllner

Die photometrische Bestimmung von Aluminium und Titan in Polyäthylen wird von W. T. Bolleter[1] nach einem nassen oder trockenen Aufschluß des Polyäthylens durchgeführt. Al-Oxinat wird aus ammoniakalischer Lösung in Trichloräthylen extrahiert und die Absorption des Komplexes bei 390 mμ gemessen. Ti wird in den Titan-Chromotropsäurekomplex übergeführt und die Absorption nach Einstellung von p_H 5 bei 420 mμ gemessen. Ausgehend von 2 g Polyäthylenprobe können bis zu 5 ppm der beiden Metalle bestimmt werden. Für 5—50 ppm beträgt der durchschnittliche Fehler ± 1%. Für 1 μg Al stören nicht 100 μg Ti, V, Zr, 500 μg Fe, 5000 μg Mo und 10000 μg Ni, Cu, Zn und Cr. Bei Gegenwart von 1 ppm Ti stören nicht bis zu 4 ppm Zr und Cr, 10 ppm Fe, 25 ppm V und Cu, 75 ppm Mo und > 100 ppm Ni, Zn und Al, 0,5 Mol Cl^-, NO_3^- und ClO_4^-. NH_4^+ stört. — *Arbeitsweise. Saurer Aufschluß der Probe.* Man erwärmt 2 g Polyäthylen mit 20 ml konz. Schwefelsäure vorsichtig auf der heißen Platte bis zur Verkohlung, fügt durch einen Tropftrichter zur Oxydation des C 20 ml konz. Salpetersäure und nach Oxydation tropfenweise 5 ml 70—72%ige Perchlorsäure hinzu und heizt weiter bis zur Verdampfung der Säuren außer Schwefelsäure, die jeweils nachgefüllt wird, um ein Trockenwerden zu vermeiden. Das Volumen soll 5 ml betragen. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 50 ml Wasser, erwärmt noch einige Minuten, kühlt und füllt auf 100 ml auf. — *Trockener Aufschluß der Probe.* Man schmelzt 5 g Polyäthylen mit 2 g einer Mischung K_2SO_4/KNO_3 (3:1) im Pt-Tiegel, verascht dann vorsichtig, wobei Polyäthylen mit einer 2—3 Zoll hohen

Flamme brennen soll, und später stärker, bis aller Kohlenstoff verbrannt ist. Man kühlt 2—3 min, versetzt vorsichtig mit 1 ml konz. Schwefelsäure, heizt, bis kein NO_2 mehr entwickelt wird und die Schmelze leicht siedet, kühlt, versetzt mit 10 ml 10%iger Schwefelsäure, löst unter Erwärmen und füllt auf 100 ml auf. Die Al- und Ti-Bestimmungen werden in gesonderten, aliquoten Anteilen durchgeführt. — *Bestimmung von Al.* Man versetzt 50 ml Lösung in einem Scheidetrichter mit 1 ml 10%iger Thioglykolsäurelösung, einigen Tropfen Phenolphthalein, konz. Ammoniak (10 ml mehr als die zur Neutralisation nötige Menge), 1 ml 1 m NaCN-Lösung, 5 ml 2%ige 8-Chinolinol-Lösung in 95%igem Alkohol und 10 ml Trichloräthylen, schüttelt 1 min, läßt die untere Schicht durch ein Filter in eine 1 cm-Küvette ab, mißt die Absorption bei 390 mμ gegen eine Blindprobe und wertet mit Hilfe einer Eichkurve aus. Für 5—30 μg Al/10 ml ist das Beersche Gesetz erfüllt. — *Bestimmung von Ti.* Man versetzt 25 ml Lösung mit 2 ml Chromotropsäurelösung (4%ig in bezug auf das Dinatriumsalz der Chromotropsäure und 2%ig an $NaHSO_3$), stellt p_H 4 mit 6 m Natronlauge ein, bis die Lösung gelb wird, fügt 10 ml Puffer-ÄDTA-Lösung hinzu (272 g $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ + 64 ml Eisessig + 10 g ÄDTA/l, p_H 5), verdünnt auf 100 ml, mißt die Absorption in 5 cm-Küvetten bei 420 mμ gegen eine Blindprobe und wertet mit Eichkurven aus. Die Färbung ist mindestens 24 Std stabil.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 201—203 (1959). Monsanto Chem. Co., Texas City, Tex. (USA). HILDEGARD PLUSKAL

Die spektrophotometrische Bestimmung von Styrol in einem Styrol-Methylmethacrylatcopolymeren wird von A. V. TOBOLSKY, A. EISENBERG und K. F. O'DRISCOLL[1] durch Messung der Absorption einer Chloroformlösung bei 269 mμ durchgeführt. — *Arbeitsweise.* Man löst 100,0 mg Probe in Chloroform, verdünnt auf 100 ml mit Chloroform und mißt die Absorption in einem Beckman DU-Spektrophotometer bei 269 mμ. Bis zu 40% Styrol sind Absorption und Prozentgehalt Styrol proportional. Absorption = 0,0157 · Prozent Styrol.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 203—204 (1959). Princeton Univ., N. J. (USA). HILDEGARD PLUSKAL

Insecticide. *Zur Bestimmung des Arsens in technischem Calciumarsenat* (Schädlingsbekämpfungsmittel) benutzen R. KLING und J. LINDEMAN[1] das von J. T. ODENCRANTZ und W. RIEMAN III[2] angegebene Ionenaustauschverfahren. Etwa vorhandenes Arsen(III) wird zunächst mit HNO_3 + $KBrO_3$ oxydiert und die gewonnene, mit Salzsäure angesäuerte Lösung auf die Kationitsäule aufgegeben. Im Eluat wird das As^{5+} jodometrisch ermittelt. Der Austauscher (ein Phenylmethylensulfonat polnischer Herkunft, Korngröße 0,3—1,0 mm) wird in einer Menge von etwa 15 g in die Säule (24×1,5 cm) eingefüllt und durch Behandeln mit 350 ml 2 n Salzsäure und 200 ml Wasser (Durchflußgeschwindigkeit 20 ml/min) in die H^+-Form übergeführt. Nach 5 Analysen muß die Kolonnenfüllung in gleicher Weise regeneriert werden. Die Methode gibt bei Anwendung von As-Standardlösungen um etwa 2,5—3,5% zu niedrige Resultate. Bei der Analyse technischer Produkte (Pb-, Ca-, Cu- und Mg-Arsenate, arsenhaltiger Schädlingsbekämpfungsmittel) stimmen die Resultate jedoch mit den nach dem Destillationsverfahren erhaltenen Zahlen auf ± 0,2% überein. Das Verfahren ist rascher durchzuführen als die Destillationsmethode und erfordert keine spezielle Apparatur. — *Ausführung.* Man versetzt 0,2—0,3 g der zu untersuchenden Probe mit 7 ml konz. Salpetersäure und 3 ml 2 n $KBrO_3$-Lösung und verdampft auf dem Sandbade zur Trockne. Den Rückstand löst man in 2 ml 6 n Salzsäure und 8 ml Wasser ohne Erwärmen, filtriert, wäscht 3 mal mit je 10 ml Wasser gut aus und läßt das Filtrat (Volumen 40 ml) mit der Geschwindigkeit 20 ml/min durch die Austauschersäule

fließen. Man wäscht mit 20 ml, dann mit 40 ml Wasser nach, versetzt die vereinigten Eluate im 250 ml-Meßkolben mit 50 ml konz. Salzsäure, 1 g $NaHCO_3$ und 1 g KJ und titriert nach 5 min das freigewordene Jod mit 0,05 n $Na_2S_2O_3$-Maßlösung gegen Stärke als Indicator.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **2**, 331—335 (1957) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. anorg. Chem., Gliwice u. Polytechnik Wrocław (Polen). — [2] Analyt. Chemistry **22**, 1066 (1950); vgl. diese Z. **133**, 239 (1951). M. Hřivnáč

Die drei Isomeren des N,N-Diäthyltoluylamids (Pflanzenschutzmittel) können nach W. H. Clark[1] durch IR-Analyse quantitativ bestimmt werden. Die m- und p-Isomeren werden nach Aufstellung von Eichreihen mit Mischungen von 60—90% der m-Verbindung und 40—10% der o-Verbindung in Schwefelkohlenstoff in bekannter Weise analysiert (Schlüsselbanden bei 14,1 bzw. 11,4 μ). Bei Anwesenheit der o-Verbindung wird wegen Überlappung der Analysenbande bei 13,70 μ durch das m-Isomere nach dem Differentialverfahren gearbeitet. Man stellt sich eine Eichreihe auf, die in diesem Falle 0—10% des o-Isomeren in dem m-Isomeren enthält und mißt gegen die reine m-Verbindung ungefähr gleicher Konzentration. Als Lösungsmittel wird Schwefelkohlenstoff benutzt (d 0,1 cm; Natriumchloridzellen; Einwaagen ~ 200 mg/ml). Die Arbeit enthält die Absorptionsspektren der reinen Isomere von 7—15 μ. Die mitgeteilten Analysenergebnisse für die oben angegebenen Konzentrationsbereiche sind befriedigend.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 197—199 (1959). Hercules Powder Co., Wilmington, Del. (USA). H. Specker

Zum Nachweis von Benzolhexachlorid reduziert E. Rathenasinkam[1] die Probe mit Magnesium in Eisessig zu Benzol und führt dieses in Dinitrobenzol über. Dieses gibt mit Aceton und Alkali eine Farbreaktion (vgl. J. V. Janovski[2]). Es sind noch 5 μg Benzolhexachlorid nachweisbar. Dinitrobenzol gibt auch mit Hydroxylamin und Ammoniak eine Farbreaktion (vgl. E. Mohler[3]). Damit sind 0,25 mg Benzolhexachlorid nachweisbar. — *Arbeitsweise. Methode 1.* 0,2 ml einer Lösung von Benzolhexachlorid in Eisessig werden mit 3 Magnesiumspänen versetzt und verschlossen 30 min stehen gelassen. Dann gibt man die Lösung zu 0,5—1,0 ml Nitriersäure (5 g Kaliumnitrat + 100 ml konz. Schwefelsäure), kühlt mit Eis und fügt nach beendeter Nitrierung 20—25 ml Wasser hinzu. Die Lösung wird mit dem gleichen Volumen alkaligewaschenem Diäthyläther extrahiert und die ätherische Lösung mit 5 ml 2%iger Natronlauge und 5 ml gesätt. Natriumchloridlösung gewaschen. Man filtriert durch ein Filter aus mehreren Lagen Watte + Natriumsulfat. Zum Filtrat gibt man 4 Tr. flüssiges Paraffin dazu und verdampft den Äther. Der Rückstand wird in 10 ml Aceton/ absol. Äthanol (1:1) gelöst und 0,1 ml einer 4%igen Lösung von Ätzkali in Methanol hinzugefügt. Nach 2 min färbt sich die Lösung karmesinrot. — *Methode 2.* Die Probe wird wie oben reduziert und mit 0,5 ml Nitriersäure nitriert. Nach 30 min verdünnt man mit 2,5 ml Wasser und gibt 5 ml 25%iges Ammoniak sowie 2 ml 2%ige Hydroxylaminhydrochloridlösung dazu. Es entwickelt sich allmählich eine violette Färbung.

[1] Analyst **83**, 688—689 (1958). Government Analyst's Lab., Colombo (Ceylon). — [2] Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, 971 (1891). — [3] Bull. Soc. chim. France **3**, 414 (1890). G. Kainz

Rückstände des Insecticides *Metasystox (Demeton-methyl) in Kartoffeln, Salat, Kohl und Rosenkohl* bestimmen E. Q. Laws und D. J. Webley[1], indem sie die in Pflanzenmaterial natürlich vorkommenden Phosphorverbindungen nach Extraktion mit Methanol-Wassergemisch bzw. Isobutylalkohol, Waschung mit Leichtpetroleum

und Ausschüttelung mit Chloroform auf einer Säule aktiver Kohle abtrennen und am verbleibenden Phosphorgehalt die Menge des Insecticides messen. — *Arbeitsweise.* Man benutzt für Kartoffeln, Salat und Kohl die Methode A und für Rosenkohl und anderes Pflanzenmaterial, welches einen hohen Blindwert ergibt, die Methode B. *A.* Man maceriert 15 min 50 g geschrotetes Pflanzenmaterial mit 100 ml Methanol-Wassergemisch (1:1), nutscht durch einen Büchner-Trichter (Filterpapier Whatman Nr. 1) ab, wäscht den Rückstand mit weiteren 50 ml Methanol-Wasser und überführt das Filtrat unter Nachspülen mit 100 ml Wasser und 100 ml Leichtpetroleum in einen 500 ml-Scheidetrichter. Man schüttelt und trennt die Schichten; etwaige Emulsionsbildung machen ein Zentrifugieren notwendig. Die Petroleumschicht verwirft man, wäscht die Methanol-Wasserschicht mit 3mal (für Kartoffelmaterial eventuell mehr) je 100 ml Leichtpetroleum und schüttelt dann 4mal mit je 60 ml Chloroform aus. Den Chloroformextrakt dampft man auf ein kleines Volumen ein. — *B.* Man maceriert 50 g Probe mit 100 ml Isobutylalkohol, filtriert wie oben, wäscht mit 50 ml Isobutylalkohol, fügt 150 ml Leichtpetroleum zum Filtrat im Scheidetrichter und wäscht 5mal mit 50 ml Wasser. Man verwirft die grüne Schicht der organischen Lösungsmittel, wäscht die gesammelten Wasserextrakte 2mal mit 75 ml Leichtpetroleum, verwirft die Petroleumschichten und schüttelt die wäßrige Schicht 4mal mit 60 ml Chloroform aus. Die Chloroformextrakte dampft man wie oben ein. — Die nach den beiden Methoden erhaltenen Chloroformextrakte gibt man auf eine Säule von aktiver Kohle. Als Säulenfüllung benutzt man die nach W. Hancock und E. Q. Laws[2] mit etwa 3,5 g chloroformgetränkte Aktivkohle, die oben und unten mit einem chloroformdurchfeuchteten Wattebausch abgeschlossen ist. Man eluiert mit 100 ml Chloroform in einer Geschwindigkeit von ungefähr 2 ml/min. Hat man nach Methode A gearbeitet, so dampft man einen aliquoten Teil des Eluates ein und löst den Rückstand in 10 ml Wasser. Wenn zur Extraktion die Methode B benutzt wurde, fügt man 2 ml konz. Salpetersäure und 0,5 ml konz. Salzsäure zu, erhitzt bis zur Trockne und behandelt die Probe weiter mit Salpetersäure und Überchlorsäure nach der Vorschrift von K. Field und E. Q. Laws[3]. Dann bestimmt man die Phosphorsäure in üblicher Weise spektrophotometrisch als Molybdänblaukomplex. Mit dieser Methode können Mengen von 0,15 ppm bestimmt werden. Zu geschrotetem Kohl zugegebene Mengen an Insecticiden wurden nach dieser Arbeitsweise zu 80—90% wiedergefunden. Es konnte eine gute Übereinstimmung der chemisch bestimmten Werte mit der Messung der Minderung der Cholinesteraseaktivität nach der Methode von J. Hensel u. Mitarb.[4] gefunden werden.

[1] Analyst **84**, 28—32 (1959). Clement's Inn., Passage Strand. London, W.C. 2 (England). — [2] Analyst **81**, 37 (1956). — [3] Analyst **82**, 667 (1957); vgl. diese Z. **162**, 394 (1958). — [4] Techn. Bull. Chemagro Corp., **1954**. W. Grütz

Über die Extraktion von Parathion und Diazinon aus Salat und ihre anschließende Identifizierung berichten R. E. J. Moddes und J. W. Cook[1]. — *Extraktion.* Eine geeignete Probe der zerkleinerten Probe wird zur Abtrennung der Insecticide in einem geräumigen Erlenmeyer-Kolben kräftig mit Acetonitril geschüttelt, das Lösungsmittel abdekantiert und die Behandlung noch 2mal wiederholt. Die vereinigten, filtrierten Auszüge werden 3mal mit einem Drittel ihres Volumens an Pentan (mit Acetonitril gesättigt) geschüttelt. Nach Zusammengeben der Pentanauszüge werden diese 3mal mit einem Drittel ihres Volumens Acetonitril (mit Pentan gesättigt) wieder zurückextrahiert und verworfen. Bei hohem Wachsgehalt der Probe läßt man die Lösung anschließend durch eine mit neutralem Aluminiumoxyd (aktiviert durch 6stündiges Erhitzen auf 120° C) gefüllte Säule laufen. Das Eluat bzw. bei wachsarmen Proben direkt die vereinigten Acetonitrilextrakte

werden mit 2 Teilen Wasser verdünnt und 3mal mit 1 Teil Pentan (mit Acetonitril gesättigt) ausgeschüttelt. Emulsionsbildung wird durch Zugabe von 0,5 g wasserfreiem Natriumsulfat beseitigt. Die vereinigten Pentanauszüge, welche nunmehr quantitativ die Insecticide enthalten, werden auf eine vorbereitete Chromatographiersäule (siehe unten) gegeben, mit 25 ml Pentan nachgewaschen und mit etwa 200 ml Äther/Petroläther (1 + 9) eluiert. — Die *Chromatographiersäule*, Länge 15 cm, ⌀ 2,5 cm, ist mit einem Gemisch aus 7 Teilen hydratisiertem Magnesiumoxyd und 2 Teilen Celite 545 (Johns-Manville Co.) gefüllt und oben mit einer etwa 2 cm dicken Schicht wasserfreiem Natriumsulfat bedeckt. Zur Herstellung des hydratisierten Magnesiumoxyds wird Sea Sorb 43 MgO in viel Wasser suspendiert und unter Rühren zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf 50° C saugt man ab und trocknet 24 Std bei 110° C. — *Qualitative und quantitative Bestimmung.* Zur Identifizierung der Insecticide wird ein aliquoter Teil des Eluates konzentriert und auf Whatman-Papier Nr. 1 (21 × 21 cm) nach der Methode von L. C. Mitchell[2] (4% Mineralöl in Äther als stationäre, Äthanol-Wasser als mobile Phase) chromatographiert, bis die Lösungsmittelfront nur noch 2 cm vom Rand entfernt ist. Nach Trocknen bei Zimmertemperatur werden die Bogen 70 sec bei 30° C einer gesätt. Atmosphäre von 25% Brom in Tetrachlorkohlenstoff ausgesetzt und anschließend mit einer Fluoresceinlösung (0,33 g Fluorescein werden in 100 ml 0,1 n Natronlauge gelöst und 3 ml dieser Lösung mit Äthanol auf 100 ml verdünnt) besprüht. Innerhalb weniger Sekunden erscheinen die getrennten Insecticide als gelbe Flecken auf rosa Untergrund, besonders deutlich beim Betrachten im kurzwelligen-UV-Licht. — Die quantitative Bestimmung der identifizierten Insecticide erfolgt nach den Methoden von J. W. Cook[3] sowie H. O. Fallscheer und J. W. Cook[4]. Zu Salat zugesetzte Mengen Parathion bzw. Diazinon (100—500 µg) werden nach den Beleganalysen zu 92—107% wiedergefunden.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **42**, 208—211 (1959). Food a. Drug Admin., Washington, D.C. (USA). — [2] J. Assoc. off. agric. Chemists **35**, 920 (1952); **36**, 1187 (1953); **37**, 530 (1954); vgl. diese Z. **140**, 58 (1953); **145**, 152 (1955). — [3] J. Assoc. off. agric. Chemists **37**, 561 (1954). — [4] J. Assoc. off. agric. Chemists **39**, 691 (1956). H. Garschagen

Über die Cholinesterase-Hemm-Methode unter besonderer Berücksichtigung des Zeitfaktors zur Analyse organischer Phosphorinsecticide berichten E. D. Nesheim und J. W. Cook[1]. Es handelt sich um eine Modifikation der Methode von J. W. Cook[2], die im wesentlichen darin besteht, daß die günstigste Inkubationszeit für Enzym + Inhibitor 30 min beträgt. Die Berechnung erfolgt nach[2]. Untersucht wurden die Insecticide *Diazinon, EPN, Malathion, Methylparathion, Parathion, Phosdrin* und *Systox*. Die Ergebnisse stimmen mit früher gefundenen recht gut überein.

Über den Vergleich von 4 Cholinesterasemethoden zur Analyse von organischen Phosphorinsecticiden berichten G. Yip und J. W. Cook[3]. Sie vergleichen die Ergebnisse, die mit einer colorimetrischen[2], einer elektrometrischen[4], einer titrimetrischen (ebenfalls nach[4]) und einer manometrischen Methode[5] erhalten werden. Für 50% Hemmung beträgt die maximale Differenz der Methoden ±15%, so daß alle befriedigende Resultate geben.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **42**, 187—193 (1959). Dept. Health, Educat., Welfare, Washington, D.C. (USA). — [2] J. Assoc. off. agric. Chemists **37**, 561 (1954); vgl. dazu Cook, J. W.: J. Assoc. off. agric. Chemists **37**, 984 (1954); **38**, 150 (1955); vgl. diese Z. **147**, 386 (1955); **148**, 446 (1955/56). — [3] J. Assoc. off. agric. Chemists **42**, 194—197 (1959). — [4] Michel, H. O.: J. Lab. clin. Med. **34**, 1564 (1949). — [5] Cook, J. W., J. R. Blake, G. Yip u. M. Williams: J. Assoc. off. agric. Chemists **41**, 399 (1958). E. Müller, Würzburg